



Universidade de Aveiro
2019

Departamento de Engenharia de Materiais e
Cerâmica

**João Paulo de Freitas
Grilo**

Eletrólitos compósitos multifuncionais
baseados em céria e carbonatos fundidos



**João Paulo de Freitas
Grilo**

Eletrólitos compósitos multifuncionais
baseados em céria e carbonatos fundidos

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor Fernando Manuel Bico Marques, Professor catedrático do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e do Doutor Rubens Maribondo do Nascimento, Professor titular do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Apoio financeiro do CNPq, Brasil,
através do programa Ciência Sem
Fronteiras, processo nº 205102/2014-0.



e projetos CO2ZERO, MOCO3 e
CICECO/Instituto de Materiais de
Aveiro (Portugal) via FCT/MEC e
Programa FEDER/COMPETE 2020

Dedico este trabalho ao meu eterno amor, minha filha Ana Lara

o júri
presidente

Prof. Doutor Valeri Skliarov
Professor catedrático, Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Jorge Ribeiro Frade
Professor catedrático, Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Fernando Manuel Bico Marques (Orientador)
Professor catedrático, Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Bruno Miguel Quelhas de Sacadura Cabral Trindade
Professor Associado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Prof. Doutora Maria Manuela da Silva Pires da Silva
Professora Auxiliar com Agregação, Universidade do Minho

Prof. Doutor João Carlos de Castro Abrantes
Professor Coordenador, Instituto Politécnico de Viana do Castelo

agradecimentos

A elaboração da presente tese deve-se a realização do projeto de investigação o qual foi desenvolvido com a ajuda de um conjunto de pessoas que fizeram/fazem parte da minha vida diária, tanto na esfera profissional/acadêmica quanto da esfera pessoal. O primeiro reconhecimento que presto é ao meu orientador Prof. Fernando Marques, o qual prontamente aceitou-me como um de seus alunos, dando um voto de confiança que poucos se disponibilizariam a conceder. Sua orientação e seus ensinamentos foram um divisor de águas na vida profissional a qual eu escolhi seguir, e seu senso crítico e sua forma de fazer ciência são inspirações que irei guardar por toda minha vida. Agradeço ao meu co-orientador Prof. Rubens Maribondo e ao Prof. Daniel Macedo por ter me acompanhado nessa jornada e por ter possibilitado meu caminho para o doutoramento na Universidade de Aveiro.

Também agradeço a todos os meus colegas do laboratório Solid State Ionics, pois entendo que a plenitude do ser humano deve-se a soma de diversos fatores, inclusive a sociedade a qual ele está inserido. Portanto sou grato por poder participar deste grupo que, independentemente de qualquer aspecto, converge principalmente na missão de fazer ciência com apreço e rigor. Estendo também este agradecimento ao CICECO Instituto de Materiais de Aveiro e aos colegas técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, os quais possibilitaram as caracterizações básicas de materiais sem as quais esta tese não faria sentido.

O meu agradecimento também vai às instituições de financiamento as quais contribuíram financeiramente durante o período de investigação:

- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq - Brasil), com o financiamento total de despesas de bolsas, propinas e passagens internacionais Brasil-Portugal (processo nº 205102/2014-0).
- Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT - Portugal) pelo financiamento de conferências e estágio a partir de projetos liderados pelo Prof. Fernando Marques.

Quero agradecer imensamente a minha amada esposa Vanessa Christina pelo companheirismo, força e paciência comigo durante todos esses anos, e a minha filha Ana Lara, que mesmo sem saber me impulsiona para dar o meu melhor a fim de proporcioná-la um futuro digno e com liberdade. Finalmente quero agradecer a minha mãe, Gelza Maria e irmã Geanne Carla por sempre acreditar no meu potencial e fazerem de mim a pessoa que eu sou hoje.

palavras-chave

Céria dopada com Gd, carbonatos de metais alcalinos, aditivos de sinterização, compósitos, espectroscopia de impedância, polarização Hebb-Wagner, condutividade iônica, condutividade eletrônica

resumo

O presente trabalho incide no desenvolvimento de eletrólitos cerâmicos e compósitos com possível aplicação em células a combustível, para operação a temperaturas na ordem dos 600 °C ou inferiores. Estes materiais, predominantemente à base de céria dopada com gadolínia (GDC) e de misturas eutéticas de carbonatos alcalinos (usados como aditivos de sinterização ou segundas fases), foram produzidos recorrendo a soluções de processamento convencionais (rota cerâmica), mas também por uma rota química inovadora de tipo *one step*, que permite a síntese de nanopartículas com elevada aptidão para a sinterização. Também são avaliados compósitos de NiO-GDC, precursores de cermets para anodos, e catodos com estrutura tipo perovskita baseados em manganitas e cobaltitas de lantânio.

No quadro de uma análise detalhada de resultados da literatura comenta-se de forma crítica a sua (in)suficiência e (in)consistência, justificando deste modo a oportunidade e atenção dada ao conjunto de materiais estudados.

Foi usada a difração de raios-X para identificação de estruturas e de solubilidade/reatividade, a microscopia eletrônica de varredura para analisar microestruturas, também a microscopia eletrônica de transmissão num número limitado de situações. A espectroscopia de impedância a diferentes temperaturas e em diferentes atmosferas e a técnica de polarização de Hebb-Wagner permitiram inspecionar as propriedades elétricas (iônicas e eletrônicas, grão e contorno de grão) de muitos destes materiais em grande detalhe. São analisadas de forma original condições ideais de tratamento da informação obtida por esta última técnica.

Foi possível densificar eletrólitos de GDC a temperaturas cerca de 400 °C abaixo dos valores usuais recorrendo a misturas de sais de metais alcalinos como aditivos de sinterização. Estes materiais revelaram propriedades elétricas (iônicas e eletrônicas) altamente competitivas em relação ao material de referência (GDC puro). Em alguns aspectos estes materiais revelaram-se mesmo superiores aos obtidos com Co como aditivo de sinterização, material de referência para este tipo de processamento.

Uma configuração original de células (planas) concebidas para avaliar o efeito dos sais fundidos nos óxidos sólidos, permitiu isolar e identificar efeitos específicos ao nível do contorno de grão, tema alvo de grande atenção pela diversidade de efeitos encontrados neste trabalho e referidos na literatura. Para além de contributos originais para o entendimento dos processos de transporte no contorno de grão, esta metodologia abre o caminho para métodos invulgares e promissores de engenharia de contorno de grão.

As magnitudes totais e relativas dos arcos dos espectros de impedância foram usadas para obter informações sobre as características microestruturais de diferentes precursores de anodos (compósitos NiO+GDC), originando um contributo original sobre o uso desta técnica em materiais compósitos com uma fase isolante e uma fase condutora.

keywords

Gd-doped ceria, alkali metal carbonates, sintering aids, composites, impedance spectroscopy, Hebb-Wagner polarization, ionic conductivity, electronic conductivity

abstract

The present work focuses on the development of ceramic and composite electrolytes with application in fuel cells operating at 600 ° C or lower. These materials, predominantly based on gadolinium-doped ceria (GDC) and eutectic mixtures of alkaline carbonates (used as sintering admixtures or second phases), were produced using conventional processing solutions (ceramic route), and an innovative one step chemical route, which enables a nanoparticles synthesis with high sintering aptitude. NiO-GDC composites, anode cermet precursors, and cathodes based on perovskites derived from lanthanum manganite or cobaltite were also evaluated.

In the context of a detailed analysis of literature results, its (in)sufficiency and (in)consistency is critically commented, thus justifying the attention given to the set of materials studied.

X-ray diffraction was used to identify structures and solubility/reactivity of materials, scanning electron microscopy was used to analyze microstructures and transmission electron microscopy was also used in a limited number of situations. Impedance spectroscopy at different temperatures and atmospheres, and the Hebb-Wagner polarization technique, allowed to inspect the electrical properties (ionic and electronic, grain and grain boundary) of these materials in detail. Handling of raw data obtained with the latter technique is the subject of an original approach.

It was possible to densify GDC electrolytes at temperatures around 400 °C below usual values using mixtures of alkali metal salts as sintering admixtures. These materials revealed highly competitive electrical (ionic and electronic) properties over the reference material (pure GDC). In some respects, these materials were superior to those obtained with Co, a reference sintering aid material.

An original configuration of (plane) cells designed to evaluate the effect of molten salts on solid oxides allowed to isolate and identify specific effects at the grain boundary level, subject of debate based on disparate effects found in this work and reported in the literature. Besides original information aiming at the understanding of relevant mechanisms involved in grain boundary performance, this methodology paves the way to unusual but promising methods of grain boundary engineering.

The total and relative magnitudes of the impedance spectra arcs were used to obtain information on the microstructural characteristics of different tested anode precursors (NiO + GDC composites), giving an original contribution on the use of this technique in composite materials with an insulating and conductive phases.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE SÍMBOLOS E ACRÔNIMOS	XIII
LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS	XIX
SEÇÃO I	3
INTRODUÇÃO	3
1. Células a combustível	3
1.1. Células de eletrólito sólido	4
1.2. Células de eletrólito compósito	4
2. Eletrólitos sólidos	4
2.1. Principais famílias de eletrólitos	5
2.2. Química de defeitos e comportamento elétrico	7
2.3. Contorno de grão	10
2.4. Aditivos de sinterização	12
3. Eletrólitos compósitos	29
4. Eletrodos	31
4.1. Catodos	31
4.2. Anodos	32
5. Objetivo e metodologia do trabalho	34
REFERÊNCIAS	36
SEÇÃO II	53
PARTE EXPERIMENTAL	53
1. Eletrólitos a base de GDC	55
1.1. Eletrólitos com aditivos de sinterização	55
1.2. Eletrólitos compósitos	57
1.3. Células planas especiais	59
2. Compósitos NiO-GDC	60
3. Catodos	61

4. Métodos experimentais	61
4.1. Densificação dos materiais	61
4.2. Difração de raios-X (XRD)	62
4.3. SEM e TEM.....	63
4.4. Espectroscopia de impedância.....	65
5. Técnica do eletrodo bloqueador iônico.....	69
REFERÊNCIAS	72
SEÇÃO III	79
PREFÁCIO DOS RESULTADOS	79
SEÇÃO IV	85
DESEMPENHO DO GDC COM CARBONATOS DE METAIS ALCALINOS COMO ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO	85
1. Introdução	85
2. Resultados e discussão	87
2.1. Caracterização estrutural e microestrutural	87
2.2. Condutividade iônica e eletrônica	95
3. Comentários finais	103
4. Conclusões	106
REFERÊNCIAS	107
SEÇÃO V	115
CONDUTIVIDADE ELETRÔNICA NO GDC COM ADIÇÃO DE SAIS.....	115
1. Introdução	115
2. Resultados e discussão	117
2.1. Análise microestrutural	117
2.2. Condutividade total	123
2.3. Condutividade eletrônica	126
3. Comentários finais	133
4. Conclusões	135
REFERÊNCIAS	137

SEÇÃO VI.....	145
AJUSTE DO CONTO RNO DE GRÃO POR INFILTRAÇÃO DE SAIS EM ELETRÓLITOS BASEADOS EM CÉRIA.....	145
1. Introdução	145
2. Resultados e discussão	146
2.1. Análise microestrutural	146
2.2. Espectroscopia de impedância	152
3. Comentários finais	160
4. Conclusões	164
REFERÊNCIAS.....	165
SEÇÃO VII.....	171
PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE COMPÓSITOS E O IMPACTO DA ROTA DE PROCESSAMENTO	171
1. Introdução	171
2. Resultados e discussão	174
2.1. Caracterização estrutural e microestrutural	174
2.2. Caracterização elétrica	180
3. Conclusões	186
REFERÊNCIAS.....	187
SEÇÃO VIII.....	193
AVALIAÇÃO DE COMPÓSITOS NiO-GDC COMO PRECURSORES DE CERMET	193
1. Introdução	193
2. Resultados e discussão	194
2.1. Caracterização estrutural e microestrutural	194
2.2. Propriedades elétricas	196
3. Comentários finais	203
4. Conclusões	203
REFERÊNCIAS.....	205
CONCLUSÕES.....	211
SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	213

ANEXOS	217
ANEXO A	217
GDC COM ADIÇÃO DE MISTURAS EUTÉTICA DE NITRATOS E CARBONATOS	217
ANEXO B	223
COMPORTAMENTO ELÉTRICO DO CONTORNO DE GRÃO.....	223
ANEXO C	229
DESEMPENHO DE CATODOS EM ELETRÓLITOS BASEADOS EM GDC COM ADIÇÃO DE SAIS	229

LISTA DE FIGURAS

- Figura I.1** Esquema de um diagrama de (A) defeitos e (B) condutividade para um sólido do tipo CeO_2 com defeitos do tipo anti-Frenkel, dopado com um cátion trivalente (GdCe') para gerar vacâncias ($\text{VO} \bullet\bullet$). 10
- Figura I.2.** Representação esquemática de um contorno de grão elétrico consistindo no núcleo e camadas de carga espacial (destaque em cinza). Os perfis de vacância (sólidos e pontilhados) estão relacionadas com a magnitude da barreira de potencial sem e com aditivos de sinterização. Adaptado de (48,49). 11
- Figura I.3** (A) Esquema baseado no modelo brick-layer com relações entre volume e espessura do contorno de grão; (B) Fração de volume estimado de fases secundárias e diferentes tamanho de grão. Materiais considerados nesta seção estão identificados (49,98,99). Símbolos: G – grão; CG – contorno de grão; [S] – seção da amostra; l – espessura da amostra. 21
- Figura I.4** Condutividade total (σ_t) versus o recíproco da temperatura absoluta ($1/T$) dos eletrólitos a base de céria sem e com aditivos (49,98,99). 22
- Figura I.5** Condutividade total (σ_t) versus o recíproco da temperatura absoluta ($1/T$) dos eletrólitos de céria dopada com Ca com e sem sais e possíveis fases secundárias (98,128–130). Símbolos: et – temperatura eutética; f – fundido. Ver texto para informações adicionais. 23
- Figura I.6** Condutividade total (σ_t) versus o recíproco da temperatura absoluta ($1/T$) do GDC sem e com LiN e possíveis fases secundárias (49,131). Símbolos: f – fundido, pf – ponto de fusão; s1 e s2 – diferentes fases. Ver texto para informações adicionais. 24
- Figura I.7** (A) Condutividade (σ) versus o recíproco da temperatura absoluta ($1/T$) do SDC sem e com Li_2CO_3 e possíveis fases secundárias (99,129,132,133) e (B) desenho esquemático do espectro resultante reportado (99). Símbolos: f – fundido, pf – ponto de fusão. Ver texto para informações adicionais. 25
- Figura II.1** Representação esquemática das principais categorias de materiais, células e técnicas experimentais usadas no presente trabalho. 54
- Figura II.2** (A) Esquema de tratamento térmico e (B) eletrodos pintados conforme configuração em plano (topo) e normal (baixo) (B). (1) pastilhas de NLC depositados sobre GDC denso; (2) camada de NLC cobrindo o GDC depois de fundir e (3) GDC limpo após lavagem com ácido. 60
- Figura II.3** Esquema de um diagrama de Nyquist indicando as três principais contribuições em uma medida típica em um sólido óxido e o seu respectivo circuito equivalente. 67
- Figura II.4** Circuito equivalente correspondente a uma célula de espessura infinitesimal (região dentro da caixa a ponteados) usada no método do eletrodo bloqueador. Encontram-se

também indicadas condições específicas deste tipo de ensaio, onde a corrente no circuito exterior (I_{ex}) iguala a corrente eletrônica na célula (I_e), já que o transporte iônico se encontra impedido ($I_o=0$). O significado dos restantes símbolos pode ser encontrado no texto.....	70
Figura II.5 Esquema da montagem da técnica de polarização Hebb-Wagner.....	71
Figura IV.1. Padrão de XRD dos pós (A) GDCxM e (B) GDCxS (com $x = 0, 1, 3$ e 5% em mol); (C) Imagem de TEM das partículas do precursor GDC5S.	88
Figura IV.2. Densificação das amostras de GDCxM (A) e GDCxS (B) sinterizadas entre 900 e $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h	89
Figura IV.3. Imagens de TEM de partículas de GDC comercial (A) antes e (B) depois do tratamento térmico com NLC fundido a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h	90
Figura IV.4. Imagens de SEM do GDC com 3 (A, C) e 5% em mol de NLC (B, D), sinterizado a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, preparado por rota mecânica (A, B) ou química (C, D).....	91
Figura IV.5. Imagens de SEM do GDC com 0 (A, C) e 1% em mol de NLC (b, d), sinterizados a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, preparados por rota mecânica (A, B) ou química (C, D).....	92
Figura IV.6. A) Imagem de SEM do GDC5M sinterizado a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$; (B) – (E) Mapas elementares obtidos a partir do EDS; F) Espectro parcial de EDS obtido a partir de uma grande área da amostra. As legendas internas nas fotos são auto-explicativas.	93
Figura IV.7. a) Imagem de SEM do GDC5S sinterizado a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$; (B) – (F) Mapas elementares obtidos a partir do EDS. As legendas internas nas fotos são auto-explicativas.	94
Figura IV.8. Imagem de SEM do GDC5S sinterizado a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ com os perfis de concentração (Ce, Gd e Na) obtidos por EDS. Linhas sólidas pretas indicam valores médios.	95
Figura IV.9. Espectros de impedância em ar a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ do GDCxM ou GDCxS ($x=3$ ou 5) (a) e a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ do GDCNLCxM ou GDCNLCxS ($x=3$ or 5) (b), todos sinterizados a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Também se mostram dados do GDC comercial sinterizado a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Números inseridos próximos aos pontos indicam o \log_{10} da frequência (Hz).....	96
Figura IV.10. (a) Espectros de impedância em ar a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ do GDCxM ou GDCxS ($x=0$ ou 1) todos sinterizados a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Também se mostram dados do GDC comercial sinterizado a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Números inseridos próximos aos pontos indicam o log da frequência (Hz).	98
Figura IV.11. Gráfico do tipo Arrhenius da condutividade total do GDCxM e GDCxS ($x=3$ ou 5), sinterizados a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Também se mostram dados do GDC comercial sinterizado a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$	99
Figura IV.12. Condutividade (σ) versus pressão parcial de oxigênio (pO_2) para o GDCxS e GDCxM ($x=3$ or 5) sinterizados a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Também se mostram dados do GDC comercial sinterizado a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (na inserção estão apresentadas linhas típicas obtidas a partir do ajuste dos dados).	100

Figura IV.13. Condutividade (σ) versus pressão parcial de oxigênio (pO_2) para o GDC1S sinterizado a 1100 °C. A linha tracejada indica uma inclinação -1/4.	101
Figura IV.14. Gráficos do tipo Arrhenius da (A) condutividade iônica (σ_i) e (B) do tipo-n ($\sigma_{n,o}$, valor extrapolado para a unidade de pO_2) para o GDCxS ou GDCxM ($x=3$ ou 5), sinterizados a 1100 °C. Também se mostram dados do GDC comercial sinterizado a 1500 °C.	102
Figura V.1. Microestruturas dos eletrólitos baseados em GDC (superfície das amostras). A - GDC; B - NLCGDC; C - KNLCGDC; D - GDC1100; E e F - CoGDC. Em D, E e F são usadas magnificações distintas para mostrar tamanhos de grãos menores.....	118
Figura V.2. Linhas de perfil de concentração do Ce, Gd e Na no NLCGDC. Linhas pretas horizontais indicam a média de valores para cada elemento.	120
Figura V.3. Microestrutura e mapas de número atômico correspondentes (combinados e individuais) do KNLCGDC. As legendas inseridas são autoexplicativas.	121
Figura V.4. Padrões de XRD dos pós das amostras baseados em GDC após sinterização a 1100 °C. Também inclui o padrão do GDC puro (sinterizado a 1500 °C), com destaque nos picos (111) para mostra o alinhamento entres os padrões.....	122
Figura V.5 Espectros de impedância dos eletrólitos baseados em GDC a 250 °C em ar. Números próximos dos espectros indicam o \log_{10} da frequência.	124
Figura V.6. Gráfico do tipo Arrhenius da condutividade total dos eletrólitos baseados em GDC com adições de sais alcalinos, sinterizados a 1100 °C. GDC dopado com cobalto sinterizado a 1100 °C e GDC puro sinterizado a 1500 °C são apresentados para comparação.	126
Figura V.7. A – Dados das medidas de polarização de Hebb-Wagner (NLCGDC, a 600 °C); B – Gráfico alternativo para extrair valores de σ_e (Equação (V.3)); C – Estimativa discreta de σ_e utilizando Equação (V.4) (círculos preenchidos) e resultados da regressão da Equação (V.3) (linha pontilhada, $\pm 1/4$ de inclinação). As inclinações $\pm 1/6$ são também apresentadas como guia. Ver texto para detalhes.	128
Figura V.8. Erros estimados (%) nas estimativas discretas de σ_e (como na Figura V.7) para incrementos de tensão distintos (ΔV) nos experimentos de polarização de Hebb-Wagner (ver texto para detalhes).	130
Figura V.9 Condutividade eletrônica dos materiais baseados em GDC obtidos a partir dos experimentos de polarização de Hebb-Wagner.....	131
Figura V.10. Gráficos do tipo Arrhenius da condutividade eletrônica dos eletrólitos baseados em GDC obtidos a partir dos experimentos de polarização de Hebb-Wagner. (A) – $\sigma_{p,o}$; (B) - $\sigma_p = \sigma_n$	132
Figura V.11. Energia de formação dos óxidos metálicos (Li_2O , Na_2O , K_2O e CoO , linhas sólidas) e correspondentes condições de pO_2 de equilíbrio óxido/metálico (linhas tracejadas).	

Também se mostram (retângulo cinza) as faixas aproximadas de pO_2 e temperatura exploradas nas medidas de polarização de Hebb-Wagner.	136
Figura VI.1. Seções transversais polidas e atacadas termicamente das amostras de GDC não tratado com NLC (A), e de GDC tratado termicamente a 600 °C (B, C) e (D, E) 700 °C (1 h). Estas últimas imagens foram obtidas perto da superfície coberta com NLC (C, E) ou do lado oposto (B, D). As linhas pontilhadas indicam a superfície dos discos.	148
Figura VI.2. Imagem de SEM do GDC 800 2 após remoção da camada de NLC com HCl. Também se mostram os mapas composicionais correspondentes ao Ce, Gd e Na. As legendas nas imagens são autoexplicativas.	149
Figura VI.3. Imagens de SEM (A) das fraturas polidas e atacada termicamente do GDC 800 2, ou (B) ou a fratura somente polida do GDC 800 1. As linhas de perfis de concentração do Ce, Gd e Na correspondentes a direita da image.	150
Figura VI.4. Imagem de SEM da superfície da amostra GDCNLC5S. Também se mostram os mapas composicionais correspondents para o Ce, Gd e Na. As legendas nas imagens são autoexplicatórias.	151
Figura VI.5. Efeito estimado das geometrias de células e configurações dos eletrodos nas características dos espectros de impedância (ver Figura II.2). O circuito equivalente assumido é mostrado como inserção na imagem. A área sombreada indica uma região fora da faixa de frequência normalmente disponível (ex. ver Figura VI.6).	152
Figura VI.6. Espectros de impedância em ar a 200 °C (A) das células baseadas em GDC com superfície não tratada (UT) e tratadas com NLC a 600-800 °C por 1 h, (B) a 800 °C com tempos diferentes. (C) Uma célula de GDCNLC5S é também considerada para comparação. Os números próximos aos gráficos são o logaritmo da frequência (Hz).	154
Figura VI.7. Linhas de regressão para a capacitância a altas frequências de células com fatores geométricos (S/L) distintos, a duas temperaturas distintas. A capacitância parasita ($C_p=6,3\pm0,1$ pF) pode ser obtida a partir do intercepto das linhas.	156
Figura VI.8. Espectros de impedância em ar a 200 °C de células baseadas em GDC infiltrado com NLC a 800 °C por 2 h. Também se apresentam dados obtidos com sinais ac distintos. Os números próximos aos gráficos são o logaritmo da frequência (Hz).	157
Figura VI.9. Gráficos do tipo Arrhenius (A) da condutividade total (σ_t), (B) condutividade do grão (σ_g), (C) condutividade do contorno de grão (σ_{cg}) e (D) frequências de relação do contorno de grão de várias amostra baseadas em GDC.	158
Figura VI.10. Espectros de impedância obtidos a (A) 200 °C e (B) 500 °C da célula GDC 800 2 antes (símbolos abertos) e depois (símbolos cheios) da polarização com uma tensão constante (0,5 V) por aproximadamente 400 min. (C) Corrente imposta em função do tempo.	162

Figura VII.1. Padrão de XRD (A) dos pós compósitos GDC+NLC precursores preparados pela rota mecânica e sintética; (B) dos compósitos já consolidados (pós) preparados pelas rotas mecânicas, sintéticas e impregnação e (C) dos pós precursores da matriz e compósito baseados em LiAlO_2 e NLC. (D) Imagem de TEM das partículas dos pós compósitos preparados pela rota sintética calcinados a 600 °C.....	175
Figura VII.2. Imagem de TEM das partículas dos pós compósitos preparados pela rota sintética calcinados a 600 °C.....	176
Figura VII.3. Imagens de SEM das superfícies de fratura dos compósitos GDC + NLC (A) CCM, (B) CSM, (C) CS450, (D) CS600. As Inserções mostram maiores ampliações das microestruturas.	177
Figura VII.4. Imagem de SEM das superfícies de fratura das matrizes cerâmicas, dos compósitos correspondentes e após redução em atmosfera anódica das amostras GDC1M-imp (A, C e E respectivamente) e LiA-imp (B, D e F respectivamente). Para estes últimos uma menor magnificação foi escolhida devido ao diferente tamanho de grão.	178
Figura VII.5. A) Imagem de SEM do compósito GDC+NLC obtido por infiltração dos carbonatos fundidos a 800 °C; (B) – (E) mapas elementares obtidos a partir do EDS. As legendas internas nas fotos são auto-explicativas.	179
Figura VII.6. Espectros de impedância em ar a A) 250 °C e B) 600 °C dos compósitos baseados em GDC+NLC fabricados a partir de várias rotas de processamento. O espectro de impedância da matriz GDC1M-900 também está incluso. Números inseridos próximos aos pontos indicam o \log_{10} da frequência (Hz).	180
Figura VII.7. Gráficos do tipo Arrhenius da condutividade total (σ_t) dos compósitos GDC+NLC produzidos por rota mecânica (CCM e CSM) e por rota sintética (CS450 e CS600), todos sinterizados a 700 °C, e ainda por infiltração do NLC em uma matriz baseada em GDC, a 800 °C. Gráfico da amostra LiA-imp (infiltração de NLC a 800 °C em uma matriz baseada em LiAlO_2) também está apresentado.	182
Figura VII.8. Condutividade (σ) versus pressão parcial de oxigênio ($p\text{O}_2$) para as amostras de compósitos baseados na infiltração de NLC a 800 °C em uma matriz porosa baseada em (A) GDC com NLC como aditivo de sinterização, sinterizada a 900 °C e (B) LiAlO_2 sinterizado a 1300 °C. A inserção indica a σ versus $p\text{O}_2$ da matriz precursora. Linhas são apenas guias para a visualização.	184
Figura VIII.1. (A) Padrões de DRX e o respectivo ajuste por refinamento dos compósitos MM (I) e OS (II). (B) Micrografia obtida por TEM das partículas do compósito OS.	194
Figura VIII.2. Microestruturas por elétrons retroespalhados dos compósitos NiO-GDC a) MM e b) OS.....	195
Figura VIII.3. Espectro de impedância a 200 °C dos compósitos a) OS e b) MM com 50 % em massa de NiO sinterizados a 1400 °C. A inserção em a) apresenta o espectro para um	

compósito com 30 % em massa de NiO e em b) inclui o espectro do GDC sinterizado a 1500 °C. Em c) o circuito equivalente básico usado para descrever os compósitos.....	196
Figura VIII.4. Esquemas incluindo espectros de impedâncias a baixa temperatura dos efeitos previstos para eletrólitos sólidos quando o NiO atua predominantemente (A) como fase bloqueadora de condução iônica ou (B) como uma fase percolada fornecendo um caminho fácil para condução eletrônica. As linhas cinzas representam o eletrólito sólido isolado quando os arcos em alta frequência (FA) e frequência intermediária (FI) correspondem ao tradicional grão e contorno de grão. f.b. – fase bloqueadora. As tendências foram adaptadas de (26–28).	198
Figura VIII.5. Curvas tipo Arrhenius da condutividade total (σ_{total}) e condutividade eletrônica (σ_{ele}) dos compósitos OS e MM sinterizados a 1400 °C e do GDC sinterizado a 1500 °C. As curvas do NiO são apresentadas para comparação (*NiO litiado obtido a partir de $NiC_2O_4 + Li_2CO_3$ e **NiO obtido a partir do $Ni(NO_3)_2$ (37))	200
Figura VIII.6. Dependência da condutividade normalizada dos compósitos OS e MM na pressão parcial de oxigênio (A) dados e declive teórico para o NiO puro, (B) gráfico para extrair a razão entre condutividade parcial do GDC e NiO em cada compósito.....	202
Figura A.1. Padrões de XRD dos pós das amostras de GDC com adição de KLC e NLN após sinterização a 1100 °C.....	217
Figura A.2. Microestruturas dos eletrólitos baseados em GDC (superfície das amostras) e linhas de perfil correspondentes de concentração do Ce, Gd e Na ou K. (A e C)- KLCGDC; (B e D) NLNGDC, respectivamente. Linhas pretas horizontais indicam a média de valores para cada elemento.	218
Figura A.3. Espectros de impedância em ar a 250 °C do KLCGDC e NLNGDC. Números inseridos próximos aos pontos indicam o log da frequência (Hz).....	219
Figura A.4. Gráfico do tipo Arrhenius da condutividade total (σ_t) do KLCGDC e NLNGDC sinterizados a 1100 °C.....	220
Figura A.5. Condutividade eletrônica do KLCGDC e NLNGDC obtidos a partir dos experimentos de polarização de Hebb-Wagner.....	221
Figura A.6. Gráficos do tipo Arrhenius da condutividade eletrônica do KLCGDC e NLNGDC obtidos a partir dos experimentos de polarização de Hebb-Wagner. A – $\sigma_{p,o}$; B - $\sigma_p = \sigma_n$..	222
Figura C.1. Padrões de XRD realizados sobre a superfície do filme depositados nos eletrólitos GDC, GDC5S e GDC5M. Os tipos de materiais de eletrodo já estão descritos nas imagens.	230
Figura C.2. Imagens de SEM da interface entre o filme dos eletrodos de LSM, LSC e LSCF queimados a 900 °C nos substratos cerâmicos GDC, GDC5S e GDC5M. Rótulos acima e ao lado esquerdo da imagem apresentam a natureza das amostras.	231

Figura C.3. Imagem de SEM da interface GDC5M/LSM e os consecutivos mapas composicionais correspondentes ao Ce, Gd, Na, La, Mn e Sr. As legendas nas imagens são autoexplicativas.	232
Figura C.4. Gráficos do tipo Arrhenius da condutividade total dos eletrólitos de células simétricas utilizado (A) ouro, (B) LSM, (C) LSC e (D) LSCF como eletrodos.....	233
Figura C.5. (A) Espectro de impedância a 750 °C das células simétricas baseadas nos eletrólitos GDC, GDC5S e GDC5M com eletrodos de LSM, LSC e LSCF. (B) Circuito elementar utilizado para os ajustes dos espectros.	235
Figura C.6. Gráficos do tipo Arrhenius das resistências de polarização dos eletrodos (A) LSM, (B) LSC e (C) LSCF queimados a 900 °C em substratos densos de GDC e GDC com NLC preparados por rota sintética e mecânica, GDC5S e GDC5M respectivamente.	235

LISTA DE TABELAS

Tabela I.1 Propriedades elétricas de vários eletrólitos baseados em céria com aditivos de sinterização.....	14
Tabela I.2- Dados da literatura* da condutividade do grão (σ_g), contorno de grão (σ_{cg}) e total (σ_t) de eletrólitos baseados em céria com e sem aditivos (49,98,99). Razão entre as condutividades (σ_{ad} – material com aditivo; σ_f – sem aditivo) destaca os efeitos da melhoria da condutividade.....	18
Tabela I.3 Lista de acrônimos e algumas propriedades físicas dos materiais considerados nesta seção.....	19
Tabela I.4 Lista dos eletrólitos considerados nesta seção (49,98,99).....	19
Tabela I.5 Reações envolvendo materiais a base de metais alcalinos.	20
Tabela I.6 Composições e temperaturas onde ocorre a transformação eutética (TE), incluindo alguns sais e hidróxidos de metais alcalinos	20
Tabela II.1 Composições dos eletrólitos com base em GDC e respectivos acrônimos.	55
Tabela II.2 Condições de sinterização dos eletrólitos com base em GDC e respectivos acrônimos.	57
Tabela II.3. Condições de processamento, sinterização e impregnação dos compósitos baseados em GDC + NLC.	58
Tabela IV.1 Composição, precursores, condições de processamento e acrônimos dos eletrólitos baseados em GDC.	87
Tabela IV.2 Tamanho do cristalito (precursores), parâmetros de rede (pós) e tamanho de grão (após queima a 1100 °C/4 h) dos eletrólitos baseados em GDC preparados por rotas distintas (S – síntese química e M – moagem)	89
Tabela IV.3. Condutividade total (σ_t), do grão (σ_g) e do contorno de grão (σ_{cg}) (σ , S.cm ⁻¹) em ar dos eletrólitos baseados em GDC com 3 e 5% em mol de NLC preparados por rota química e mecânica, e do GDC puro. Também incluídas as energias de ativação a baixa temperatura (E_a , kJ.mol ⁻¹).....	97
Tabela IV.4. Condutividade total (σ_t), do grão (σ_g) e do contorno de grão (σ_{cg}) (σ , S.cm ⁻¹) em ar dos eletrólitos baseados em GDC com 0 e 1% em mol de NLC preparados por rota química e mecânica sinterizados a 1100 °C. Também incluídas as energias de ativação a baixa temperatura (E_a , kJ.mol ⁻¹).	98
Tabela IV.5. Parâmetros de regressão obtidos a partir dos gráficos tipo Arrhenius para a condutividade iônica (σ_i) e do tipo-n ($\sigma_{n,o}$) dos eletrólitos baseados em GDC, e energias de ativação correspondentes (E_a) na faixa de temperaturas de 600-750 °C.....	102

Tabela V.1. Aditivos de sinterização do GDC, composição dos eletrólitos, acrônimos e condições de queima.	117
Tabela V.2. Características microestruturais e estruturais dos eletrólitos baseados em GDC.	119
Tabela V.3. Resultados da análise de EDS dos eletrólitos baseados em GDC.....	120
Tabela V.4. Condutividade (total- σ_t , grão- σ_g , e contorno de grão- σ_{cg} , em $S.cm^{-1}$) em ar a 250 °C e energias de ativação correspondentes (E_a , 200-300 °C, em $kJ.mol^{-1}$) para os materiais baseados em GDC.	124
Tabela V.5. Condutividade total (σ_t) em ar e parâmetros da condutividade eletrônica tipo-p (σ_p) e tipo-n (σ_n) todos a 600 °C, para materiais baseados em GDC. Também se apresenta a energia de ativação das condutividades eletrônicas (E_a , 600-750 °C, $kJ.mol^{-1}$) (ver no texto o significado para todos os parâmetros).....	126
Tabela VI.1. Os acrônimos das amostras, composições e rotas de processamento.	146
Tabela VI.2. Tamanho médio de grão do GDC polido e atacado termicamente sem e após infiltração do NLC a temperaturas distintas em posições próximo da superfície em contato com NLC (cima) e do lado oposto (baixo).	148
Tabela VI.3. Parâmetros elétricos estimados para o grão e contorno de grão dos espectros de impedância, incluindo as correções para a capacitância parasita (C_p). Ver textos para o significado dos símbolos.....	155
Tabela VI.4. Condutividade elétrica total (σ_t), do grão (σ_g) e do contorno de grão (σ_{cg}) e energias de migração (E_m) correspondentes das células baseadas em GDC.	159
Tabela VII.1. Condições de processamento, sinterização e impregnação dos compósitos.	173
Tabela VII.2. Características dos pós precursores e compósitos consolidados (parâmetros de rede, tamanho de cristalito, densificação e tamanho de grão).	176
Tabela VII.3. Valores de condutividade total (σ_t , $S.cm^{-1}$) e energia de ativação (E_a , $kJ.mol^{-1}$) dos compósitos abaixo e acima do ponto de fusão do NLC. Valores para a matriz cerâmica baseada em céria e do compósito LiA-imp também estão apresentados.	183
Tabela VIII.1. Valores de energia de ativação e condutividade total e eletrônica dos compósitos NiO-GDC.	200
Tabela A.1. Características microestruturais e estruturais dos eletrólitos baseados em GDC com adição do NLN e KLC.	218
Tabela A.2. Resultados da análise de EDS dos eletrólitos baseados em GDC.....	219
Tabela A.3. Condutividade total (σ_t), do grão (σ_g) e do contorno de grão (σ_{cg}) (σ , $S.cm^{-1}$) em ar dos eletrólitos baseados em GDC com adição de KLC e NLN. Também incluídas as energias de ativação entre 200 – 300 °C (E_a , $kJ.mol^{-1}$).	220

Tabela A.4. Condutividade total (σ_t) em ar e parâmetros da condutividade eletrônica tipo-p (σ_p) e tipo-n (σ_n) todos a 600 °C, para o KLCGDC e NLNGDC. Também se apresenta a energia de ativação das condutividades eletrônicas (E_a , 600-750 °C, kJ.mol ⁻¹). Valores para o GDC voltam a ser apresentados nessa tabela para melhor comparação.	220
Tabela B.1. Valores da literatura ou decorrentes da caracterização estrutural usados na análise do comportamento do contorno de grão.	225
Tabela B.2. Valores de parâmetros decorrentes da caracterização elétrica e microestrutural usados na análise do comportamento do contorno de grão a 250 °C.	225
Tabela B.3. Parâmetros elétricos e microestruturais característicos das amostras estudadas.	226

LISTA DE SÍMBOLOS E ACRÔNIMOS

Nota prévia:

A literatura técnica e científica em inglês popularizou muitos símbolos e acrônimos, tornando-se parte da comunicação internacional. Conciliar esta realidade com a de uma tese escrita em português levanta necessariamente algumas dificuldades. Assim, optou-se pelo uso na maioria dos casos de acrônimos e símbolos usados na língua inglesa, ainda que se apresente o seu significado em português. São exceção referências que se podem considerar igualmente populares em português, com toda a subjetividade que um juízo destes pode envolver.

Esta lista não inclui as designações usuais para os defeitos, as quais adotam de maneira consistente a simbologia de Kröger-Vink (Referência (47) da Introdução). Também não são normalmente incluídas designações puramente composicionais e de processamento, onde valores sugestivos do teor nominal e temperatura de processamento são destacados no início ou no final do acrônimo.

AC – Corrente alternada, de *Alternating Current*

ASR – Resistência de área específica, de *Area Specific Resistance*

BCFN – $\text{BaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$

BIMEVOX – Família de eletrólitos com composições onde BI = Bi, ME = cátion de substituição, V = vanádio, OX = oxigênio

BSCF – $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

C – Capacitância

CaDNaC – Na_2CO_3 dopado com Ca

CCC – Eletrólito compósito baseado em $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-\delta}$ e Na_2CO_3

C_{cel} – Capacitância do grão do eletrólito

CCM – Eletrólito compósito baseado na mistura mecânica de $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ comercial e mistura eutética de carbonatos de sódio e lítio

CDC – Céria dopada com cálcia ($\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-\delta}$)

CG – Contorno de grão

c_i – Concentração de defeitos da espécie i

CoGDC – Acrônimo base dos eletrólitos baseados em $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ com Co como aditivo de sinterização

C_p – Capacitância parasita da célula

CPE – Elemento de fase constante, de *Constant Phase Element*

Cross – Célula de medidas elétricas com configuração transversal onde os eletrodos estão dispostos em faces opostas de um disco do eletrólito

CS450 – Eletrólito compósito baseado na adição da mistura eutética de carbonatos de sódio e lítio em uma resina precursora de $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ e calcinado a 450 °C

CS600 – Eletrólito compósito baseado na adição da mistura eutética de carbonatos de sódio e lítio em uma resina precursora de $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ e calcinado a 600 °C

CSM – Eletrólito compósito baseado na mistura mecânica de $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ preparado por rota sintética e mistura eutética de carbonatos de sódio e lítio

C_t – Capacitância total estimada a partir dos ajustes dos espectros de impedância

CTF – Contorno de tripla fase

d – Espaçamento entre os átomos

D – Tamanho de grão

DC – Corrente contínua, de *Direct Current*

DR – Densidade relativa

e – Carga do elétron

E_a – Energia de ativação

EDS – Raios X dispersivo de energia, de *Energy Dispersive Spectroscopy*

EI – Espectroscopia de impedância

E_m – Energia de migração dos íons

F – Constante de Faraday

f – Fundido

FA – Frequências altas

FI – Frequências intermediárias

G – Grão

GDC – Céria dopada com gadolínio ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$)

GDC1M-imp – Eletrólito compósito baseado na infiltração da mistura eutética de carbonatos de sódio e lítio em uma matriz precursora de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ com NLC como aditivo de sinterização

GDCx(S/M) – Eletrólitos baseados em $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ com mistura eutética de carbonato de lítio e sódio como aditivo de sinterização. x é a composição nominal. S ou M identificam a forma de obtenção do eletrólito, por via sintética ou mecânica, respectivamente

I_0 – Amplitude da corrente

ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*

I_e – Corrente eletrônica

J_e – Densidade de corrente eletrônica

K – Constante de equilíbrio da reação

K_i – Constante de equilíbrio

KLC – Mistura eutética de carbonatos de lítio e potássio

KLCGDC – Eletrólitos baseados em $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ com mistura eutética de carbonato de lítio e potássio como aditivo de sinterização

KNLC – Mistura eutética de carbonatos de lítio, potássio e sódio

KNLCGDC – Acrônimo base dos eletrólitos baseados em $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ com mistura eutética de carbonato de lítio, potássio e sódio como aditivo de sinterização

L – Espessura da amostra

LAMOX – Família de eletrólitos baseados em $La_2Mo_2O_9$

LiA – $LiAlO_2$

LiA-imp – Eletrólito compósito baseado na infiltração da mistura eutética de carbonatos de sódio e lítio em uma matriz precursora de $LiAlO_2$

LiC – Li_2CO_3

LiGDC – Eletrólito compósito baseado em $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ e $LiNO_3$

LiN – $LiNO_3$

LSC – $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$

LSCF – $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$

LSGM – $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$

LSM – $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

MAUD – Análise de Materiais Utilizando Difração, de *Material Analysis Using Diffraction*

MCFC – Células de combustível de carbonatos fundidos, de *Molten Carbonate Fuel Cells*

MM – Compósitos NiO-GDC misturados mecanicamente

N – Fator angular (o seu valor delimita a similaridade com o capacitor ideal)

NaC – Na_2CO_3

NLC – Mistura eutética de carbonatos de lítio e sódio

NLN – Mistura eutética de nitratos de lítio e sódio

NLNGDC –Eletrólitos baseados em $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ com mistura eutética de nitrato de lítio e sódio como aditivo de sinterização

OS – Compósitos NiO-GDC fabricados pelo método “one step”

PE – Ponto de ebulição

PF – Ponto de fusão

p_{med} – Média geométrica das pressões parciais de oxigênio em um certo intervalo

p_{O_2} – Pressão parcial de oxigênio

p_{ref} – Pressão parcial de oxigênio no eletrodo reversível

Q^0 – Valor numérico da admitância ($1/|Z|$) a $\omega = 1$ rad/s

R – Constante universal dos gases

R – Resistência

$R_{e,a}$ – Resistência eletrônica aproximada dentro de um certo intervalo de tensões aplicadas

S – Área da seção transversal

SDC – Céria dopada com samária ($\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$)

SDCLi – Eletrólito compósito baseado em $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ e Li_2CO_3

SEM – Microscopia eletrônica de varredura, de *Scanning Electron Microscopy*

SES – Síntese do estado sólido

SOFC –Células a combustível de óxido sólido, de *Solid Oxide Fuel Cells*

SQ – Síntese química

SrDNaC – Na_2CO_3 dopado com Sr

t – Tempo

TE – Transformação eutética

TEM – Microscopia eletrônica de transmissão, de *Transmission Electron Microscopy*

UT – Célula de medidas elétricas onde os eletrodos estão dispostos em um mesmo plano do disco do eletrólito, sem nenhum tratamento térmico/químico pós-sinterização

V_0 – Amplitude da tensão

V^o – Voltagem termodinâmica associada a um gradiente de atividade química de oxigênio

YSZ – Zircônia estabilizada com ítria, de *Yttia Stabilized Zirconia*

XRD – Difração de raios-X, de *X-ray diffraction*

Z – Impedância

Z' e Z'' – Componentes reais e imaginárias da impedância, respectivamente

z_i – Valência

$|Z|$ – Grandeza vetorial da impedância

LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS

δ_{cg} – Espessura do contorno de grão elétrico

δ – Espessura do contorno de grão

ΔG° – Energia de formação dos óxidos

$\Delta\phi$ – Altura da barreira de potencial eletrostático

ϵ_o – Constante dielétrica do vácuo

ϵ_r – Constante dielétrica relativa

θ – Desfasamento entre sinais senoidais

λ – Comprimento de onda da radiação

μ_i – Mobilidade do defeito i

ρ_{exp} – Densidade experimental

ρ_t – Densidade teórica

σ_{cg} – Condutividade do contorno de grão

σ_e – Condutividade eletrônica

$\sigma_{e,med}$ – Condutividade eletrônica exata em p_{med}

σ_g – Condutividade do grão

σ_i – Condutividade elétrica da espécie i

σ_i – Condutividade iônica

σ_n – Condutividade eletrônica tipo n.

σ_n^* – Condutividade do tipo n na pressão parcial de oxigênio do eletrodo de referência

$\sigma_{n,o}$ – Condutividade do tipo n extrapolada para a unidade da pressão parcial de oxigênio

σ^o – Termo pré-exponencial

σ_p – Condutividade eletrônica tipo p

σ_p^* – Condutividade do tipo p na pressão parcial de oxigênio do eletrodo de referência

$\sigma_{p,o}$ – Condutividade do tipo p extrapolada para a unidade da pressão parcial de oxigênio

σ_t – Condutividade total

ω – Frequência angular (rad.s⁻¹)

SEÇÃO I

INTRODUÇÃO

"Research is systematic inquiry into the unknown"

Malcolm H. Hebb

SEÇÃO I

INTRODUÇÃO

O cenário energético global exige múltiplas inovações tecnológicas no que conta aos métodos de conversão energética. A utilização de cerâmicos tem suscitado grande interesse face à conhecida estabilidade termodinâmica de muitos óxidos em condições extremas de temperatura e atividade química do oxigênio. O que singulariza este trabalho de tese é o recurso a materiais envolvendo predominantemente um óxido e um sal, numa aparentemente simples combinação de materiais conhecidos, mas potenciando múltiplas funcionalidades. Estas funcionalidades envolvem uma complexa realidade em termos de espécies iônicas e sua interação com o óxido (envolvendo composições, mas também microestruturas), largamente por elucidar, sendo o tema central da componente científica deste projeto.

Este capítulo inclui uma revisão do estado da arte no que se toca a células a combustível, eletrólitos sólidos, eletrólitos compósitos e outros elementos da célula como catodo e anodo. É dada especial atenção às consequências da adição de sais aos eletrólitos cerâmicos convencionais.

1. Células a combustível

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos de conversão de energia química em elétrica constituídos essencialmente por dois eletrodos, anodo e catodo, separados por um eletrólito através do qual é transportada a espécie iônica relevante (H^+ , OH^- , O^{2-} , ...). Nas células a combustível de óxido sólido (SOFC, do inglês *Solid Oxide Fuel Cells*), baseadas num eletrólito cerâmico denso, a espécie iônica relevante é normalmente o O^{2-} , podendo igualmente ser o H^+ no caso dos cerâmicos condutores protônicos. Entre as principais tecnologias alternativas de células a combustível podemos encontrar os sistemas baseados em carbonatos alcalinos fundidos (normalmente referenciados como condutores de CO_3^{2-}), as soluções de ácidos ou bases (e.g., H_3PO_4 ou KOH), ou ainda os polímeros condutores iônicos, normalmente protônicos (tipo *Nafion*). As vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de células prendem-se nomeadamente com questões de custo dos materiais nucleares da célula ou do sistema, compatibilidade com combustíveis de pureza moderada, exigência ou não de catalisadores baseados em metais nobres, e estabilidade em operação por longos períodos de tempo. Uma tentativa de compromisso entre estes aspectos aponta para a necessidade de operação a temperaturas perto de 500 °C, o que implica uma profunda renovação dos materiais presentemente conhecidos como eletrólitos e eletrodos.

1.1. Células de eletrólito sólido

As SOFC podem operar com uma vasta gama de combustíveis, onde se incluem gases provenientes de combustíveis fósseis como metano e hidrocarbonetos com elevados pesos moleculares. Outra vantagem é o menor custo dos materiais, predominantemente óxidos, o que exclui a necessidade de uso de metais nobres como catalisadores. Os eletrólitos de referência para as SOFC são a zircônia estabilizada com ítria (YSZ) e a céria dopada com terras raras (1,2). Os materiais de eletrodo tipicamente aplicados são os cermets Ni/YSZ ou Ni/céria dopada para o anodo e materiais com estrutura tipo perovskita, como $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSC) ou $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ (LSCF) para catodo (3,4).

1.2. Células de eletrólito compósito

Nos últimos anos assistiu-se ao surgimento do interesse por células a combustível baseadas em eletrólitos compósitos. Nestes sistemas, derivados das chamadas MCFC (células de combustível de carbonatos fundidos, de *Molten Carbonate Fuel Cells*), usam-se carbonatos alcalinos fundidos, mas a matriz convencional de LiAlO_2 (supostamente inerte em termos eletroquímicos) é substituída por uma fase cerâmica condutora de íons óxido, normalmente baseada em céria (5–10). Estes eletrólitos compósitos podem funcionar a temperaturas entre 400 e 600 °C, reduzindo potencialmente alguns problemas associados a elevadas temperaturas de operação (6). Na realidade, estes compósitos apresentam uma elevada condutividade a temperaturas relativamente baixas, superior a $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ a 550 °C (11), valores somente atingidos entre os 800 e os 1000 °C com eletrólitos cerâmicos convencionais.

2. Eletrólitos sólidos

Os eletrólitos de uma SOFC são essencialmente condutores iônicos e devem ter densidade relativa acima dos 95 % para evitar o contato direto entre ar e combustível. O eletrólito deve ainda ser compatível quimicamente com os componentes adjacentes, como selantes, conectores e eletrodos. A mesma precaução deve ser mantida quando se trata de compatibilidade de expansão térmica, a qual é importante para evitar fraturas ou delaminação durante a operação da célula.

Óxidos sólidos iônicos utilizados como eletrólitos podem ser classificados em termos de grandes classes de estruturas. Algumas características destas classes serão aqui descritas sucintamente tendo em atenção a potencial aplicação em SOFCs.

2.1. Principais famílias de eletrólitos

Os materiais condutores iônicos mais convencionais são aqueles que apresentam estrutura fluorita (AO_2 onde A é um cátion tetravalente) (1,12–14). Os materiais baseados em ZrO_2 e CeO_2 são os óxidos mais conhecidos com estrutura do tipo fluorita. Em ambos os casos cátions dopantes são adicionados, o que aumenta a concentração de vacâncias de oxigênio e consequentemente a condutividade elétrica destes materiais. Os maiores níveis de condutividade para esses materiais ocorrem com a dopagem da zircônia e céria com o Sc_2O_3 e Gd_2O_3/Sm_2O_3 , respectivamente. A dopagem da zircônia também permite a estabilização da fase cúbica a baixas temperaturas, simetria possível somente a aproximadamente 2300 °C para a zircônia pura (15). Atendendo ao custo do Sc_2O_3 e problemas de estabilidade das zircônias dopadas com este óxido, a zircônia dopada com ítria (YSZ) é o eletrólito mais comumente utilizado. O seu uso foi essencial nas tentativas iniciais de viabilização comercial das SOFC.(12,13)

As SOFC tradicionais operam no intervalo de temperatura entre 800 e 1000 °C, já que a YSZ, apresenta moderada condutividade iônica por O^{2-} a temperaturas inferiores. Com o objetivo de obter idênticos valores de condutividade iônica para menores temperaturas de operação, o óxido de cério (céria) dopada com gadolínia (GDC) vem sendo usado como alternativa aos eletrólitos a base de zircônia (1,2). O GDC apresenta condutividade iônica e estabilidade química em relação aos materiais de eletrodo superior à YSZ. Além disso apresenta condutividade iônica a 800 °C equivalente à da YSZ a 1000 °C. Os eletrólitos de GDC permitem a redução da temperatura de operação para em torno de 600-700 °C, o que proporciona uma maior flexibilidade na escolha dos materiais para eletrodos e interconectores, reduzindo o custo total da célula (1,2,13). A relativamente fácil conversão em condições redutoras do Ce tetravalente em trivalente, com expansão química e aumento de condutividade eletrônica, recomenda temperaturas de operação moderadas.

Outro importante condutor rápido de íon-óxido baseado na estrutura fluorita é o δ - Bi_2O_3 . A fase mais condutiva deste material (fase δ) é estável somente entre 730 °C e 804 °C (16,17). A condutividade deste óxido é a maior quando comparado a óxidos da mesma família estrutural ($\approx 1,5 \text{ S.cm}^{-1}$ a 800 °C). A estabilização da fase δ em temperaturas inferiores a 730 °C pode ser obtida com a substituição parcial do Bi com Gd, Y, Dy e Er em combinação com outros cátions com valência superior como Nb ou W. Geralmente os eletrólitos baseados em Bi_2O_3 têm suas propriedades elétricas deterioradas com a temperatura devido principalmente a mudança da estrutura cúbica para a romboédrica (16,18,19).

Um exemplo típico de materiais baseados no Bi_2O_3 é a família de composições conhecidas como BIMEVOX (BI = Bi, ME = cátion de substituição, V = vanádio, OX = oxigênio). Esta família de materiais, tendo por referência o óxido $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, apresenta um polimorfismo complexo com transições $\alpha \rightarrow \beta$ a 447 °C e $\beta \rightarrow \gamma$ a 567 °C(20,21). A substituição do vanádio por cátions aliovalentes leva a estabilização da fase γ a temperatura ambiente, a qual a 600 °C pode apresentar condutividade na ordem de 0,1 a 1,0 S.cm^{-1} . Apesar dos elevados valores de condutividade, os eletrólitos com Bi possuem normalmente uma estabilidade modesta em condições redutoras.

Outra grande classe de materiais com possíveis aplicações nas SOFC possui a estrutura perovskita (do tipo ABO_3), composta por um cátion de grande raio atômico na posição A, coordenando-se com 12 ânions. O cátion ocupante da posição B tem um raio relativamente menor e tem coordenação 6, formando uma sub-rede do tipo BO_6 . Os óxidos derivados do LaGaO_3 são os eletrólitos mais promissores com estrutura perovskita, mais especificamente materiais onde La e Ga são parcialmente substituídos como em $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ [$\delta = (x+y)/2$], sendo conhecidos como LSGM. Composições mais promissoras estão na faixa de $0,1 < x, y < 0,2$, tendo a composição $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_{2,815}$ uma das melhores condutividades (0,17 S.cm^{-1} a 800 °C) (22–29). Apesar de possuírem um largo domínio eletrolítico, os eletrólitos LSGM tem compatibilidade química reduzida com a maioria dos eletrodos usuais de SOFC o que pode diminuir a eficiência da célula (30,31). Novas abordagens alternativas como a fabricação de compósitos baseados em LSGM e soluções sólidas a base de céria vêm sendo escolhidas com atenção a sua estabilidade química e condutividade(32,33).

Outra família de materiais com características elétricas promissoras é a das apatitas. A composição usual destes materiais é $\text{A}_{10-x}(\text{MO}_4)_6\text{O}_3$ com $\text{M} = \text{Si}$ ou Ge e $\text{A} =$ cátions de terras raras com grande raio catiônico, sendo o La o elemento mais usual (34). A composição mais conhecida é o $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ com condutividade próxima de $1,2 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ a 700 °C (34). Estes materiais são conhecidos por terem um mecanismo de condução anisotrópico. Evidências a partir de estudos de difração de nêutrons, ressonância magnética nuclear e modelamento por simulação atômica reportam que o principal mecanismo de condução é por migração de íons oxigênio em posições intersticiais (35–37). As trajetórias de condução através do canal hexagonal ao longo do eixo c (posição 0,0,z) são do tipo senoidal. A grande dificuldade de obtenção deste material puro leva a grandes discrepâncias no que diz respeito a valores de condutividade elétrica, que podem variar em duas ordens de grandezas (10^{-3} a $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ a 500 °C) para a mesma composição ($\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$) (35,38,39).

Uma das mais recentes famílias de condutores iônicos inclui sistemas baseados no $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LAMOX) (40,41). Assim como alguns dos seus antecessores, estes óxidos apresentam polimorfismo, com transição de fase monoclinica para cúbica a aproximadamente 580 °C, tendo esta última, a mais condutiva, condutividade na ordem dos $6 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ a 800 °C. Estes materiais possuem suficiente domínio eletrolítico, sendo estáveis até pelo menos 10^{-17} atm a 800 °C (42).

Nos últimos anos tem sido significativo o aparecimento de novos materiais e estruturas com propriedades normalmente consideradas promissoras (43,44). Contudo, o foco tecnológico parece continuar centrado nos materiais mais tradicionais, sobre os quais se conhecem as limitações, mas também existe um volume de informação complementar muito mais completo. Isto explica o continuado interesse nos eletrólitos com base na céria e mesmo na zircônia. Aparentemente, o único produtor à escala mundial de SOFCs com elevada potência (Bloom Energy) baseou o seu desenvolvimento nos materiais mais clássicos à base de zircônia e LSM (45). Já os eletrólitos com base na céria parecem merecer especial atenção para aplicações de menor potência (46). Este trabalho irá centrar-se largamente em materiais à base da céria.

2.2. Química de defeitos e comportamento elétrico

Nos eletrólitos sólidos de uma SOFC os defeitos extrínsecos do material são os principais responsáveis pelo transporte de oxigênio. Na maioria dos casos este transporte ocorre através do cristal via vacâncias de oxigênio. Defeitos (oxigênicos) intersticiais exigem grandes espaços não ocupados ao longo da estrutura com dimensões análogas ao destes íons. No caso das vacâncias, os íons oxigênio nas suas posições habituais na rede do sólido trocam de lugar com as vacâncias vizinhas. O comportamento dos óxidos sólidos em relação a atividade do oxigênio é estudado a partir da química dos defeitos do sólido iônico.

Em geral, a química de defeitos de um material permite estabelecer relações entre composição do material, temperatura, atividade química das espécies relevantes (metal e/ou não metal) e concentração de defeitos. Os defeitos são tratados como espécies quase químicas e as reações que os envolvem são análogas as reações químicas.

No caso dos condutores iônicos de oxigênio, para obter a relação entre concentração de defeitos e atividade do oxigênio é necessário saber o tipo do defeito iônico dominante. Com esta informação e alguns pressupostos sobre ordem de grandeza das constantes de equilíbrio das diferentes reações de formação de defeitos, também das mobilidades iônica e eletrônica, é possível delimitar uma janela de atividade do oxigênio onde estes materiais se comportam como eletrólitos condutores iônicos.

Eletrólitos sólidos como a zircônia estabilizada ou a céria dopada com terras raras são conhecidos por terem defeitos dominantes do tipo anti-Frenkel, onde a reação da formação de defeitos é dada por:



De acordo com a notação de Kroger-Vink (47) o símbolo A_B^* descreve uma espécie A numa posição de rede da espécie B. O sobrescrito * denota a carga do defeito onde (x) significa ausência de carga, uma linha (') significa uma única carga negativa e um ponto (•) corresponde a uma única carga positiva. O símbolo V é usado para denotar uma vacância e o subscrito i significa uma posição intersticial. A Reação (I.1A) significa que um íon óxido em sua posição usual na rede pode se mover para uma posição intersticial deixando uma vacância. Ambos os defeitos são ionizados com cargas relativas de -2 e +2 respectivamente.

Esta reação deve ser combinada com outras duas reações para levar em conta a interação entre os defeitos e o ambiente envolvente (atividade do oxigênio), e a formação de defeitos eletrônicos. Estas reações são descritas como:



A Reação (I.1B) descreve a formação simultânea de defeitos iônicos e eletrônicos por redução (perda de oxigênio do óxido) e a Reação (I.1C) descreve a formação intrínseca de elétrons na banda de condução (e') e buracos na banda de valência (h^{\bullet}) quando um elétron na banda de valência (e_v) é excitado para a banda de condução.

Assumindo reações entre defeitos como idênticas às reações químicas normais, podem-se escrever constantes de equilíbrio K_i para as Reações (I.1A) - (I.1C):

$$K_1 = [O_i''] \cdot [V_0^{\bullet\bullet}] \quad (I.2A)$$

$$K_2 = pO_2^{1/2} \cdot n^2 \cdot [V_0^{\bullet\bullet}] \quad (I.2B)$$

$$K_3 = n \cdot p \quad (I.2C)$$

onde n e p correspondem a concentração de elétrons na banda de condução e de buracos de elétrons na banda de valência, respectivamente.

Uma outra condição aplicável consiste no simples equilíbrio entre o total de cargas negativas e positivas, definindo a neutralidade elétrica do material:

$$n + 2[O_i''] = p + 2[V_0^{\bullet\bullet}] \quad (I.3)$$

As constantes de equilíbrio (I.2A)-(I.2C) das Reações (I.1A)-(I.1C) combinadas com a condição de neutralidade elétrica (I.3) fornecem um conjunto de equações que podem ser usadas para estimar a dependência de todas as concentrações de defeitos com a atividade do oxigênio, por sua vez simplificada pelo uso da pressão parcial de oxigênio (pO_2). Este resultado permite desenhar o chamado diagrama de defeitos (diagrama de Brouwer) que relaciona a concentração de defeitos de um óxido com pO_2 . A partir desse diagrama é possível também obter o diagrama de condutividade (σ_i) utilizando a correlação

$$\sigma_i = c_i \cdot z_i \cdot e \cdot \mu_i \quad (I.4)$$

entre a condutividade elétrica (σ_i), concentração de defeitos (c_i), carga de defeito (z_i , e com z_i sendo a valência e e a carga do elétron) e mobilidade do defeito (μ_i) da espécie i .

Em sólidos iônicos puros como a zircônia e a céria, a janela de condução predominantemente iônica do eletrólito é nula ou consideravelmente estreita. Nestes e outros óxidos a concentração e mobilidade de defeitos iônicos intrínsecos não são suficientes para se sobreponem aos defeitos de natureza eletrônica. Neste caso exige-se a dopagem com cátions aliovalentes para gerar uma maior concentração de defeitos iônicos.

Na Figura I.1A está representado um exemplo esquemático de diagrama de defeitos de um óxido do tipo CeO_2 dopado com um cátion de menor valência como o Gd^{3+} . Como a valência do Gd é menor face ao Ce^{4+} , a condição de eletroneutralidade passa a ser:

$$n + 2[O_i''] + [Gd_{Ce}'] = p + 2[V_O^{**}] \quad (I.5)$$

O correspondente diagrama de condutividade (Figura I.1B) apresenta uma extensa faixa, onde a condutividade iônica prevalece sobre a condutividade eletrônica (domínio iônico), pois a concentração de vacâncias é determinada pela concentração de dopantes. Nos limites do domínio iônico verifica-se o surgimento de condutividade tipo p (condições oxidantes) ou tipo n (condições redutoras).

A dopagem do material é claramente uma das mais eficientes formas de aumentar o domínio iônico em eletrólitos sólidos. No entanto, o aumento da concentração de dopantes geralmente vem acompanhada do aumento da interação entre os defeitos, dessa forma promovendo uma diminuição na mobilidade; ou até mesmo com a ordenação dos defeitos, o que diminui a concentração de defeitos livres responsáveis pelo transporte.

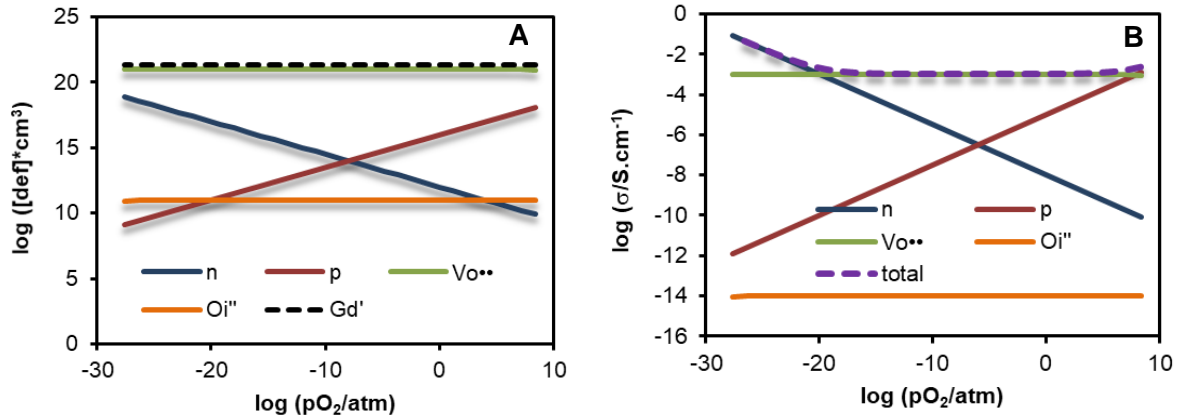


Figura I.1 Esquema de um diagrama de (A) defeitos e (B) condutividade para um sólido do tipo CeO_2 com defeitos do tipo anti-Frenkel, dopado com um cátion trivalente (Gd'_{Ce}) para gerar vacâncias ($V_O^{\bullet\bullet}$).

2.3. Contorno de grão

Os cerâmicos usados em SOFCs são materiais policristalinos. Os diagramas de defeitos e de condutividade antes apresentados são muito úteis para compreender o comportamento no interior dos grãos, porém não permitem explicar as principais características dos contornos de grão. De acordo com o modelo de camada de carga espacial proposto por Guo e Waser (48), o contorno de grão é composto por um núcleo positivamente carregado e duas camadas adjacentes chamadas de camadas de carga espacial. Este conjunto define o contorno de grão elétrico, de espessura δ_{cg} .

A Figura I.2 apresenta um esquema normalmente utilizado para descrever o contorno de grão elétrico de condutores iônicos de oxigênio com dopantes aceitadores. Este diagrama inclui os perfis normais de vacância de oxigênio ($V_{O,1}^{\bullet\bullet}$, linha sólida) e dopante (linha tracejada), destacando a área das camadas de carga espacial. Os núcleos do contorno de grão destes cerâmicos são positivamente carregados. O acúmulo de aceitadores nas camadas de carga espacial, junto com a depleção de vacâncias de oxigênio, compensa eletricamente a carga positiva do núcleo do contorno de grão. Dessa forma, entre o interior do grão e o núcleo do seu contorno há um potencial de carga espacial ($\Delta\phi$) que determina a energia de ativação para a condutividade do contorno de grão.

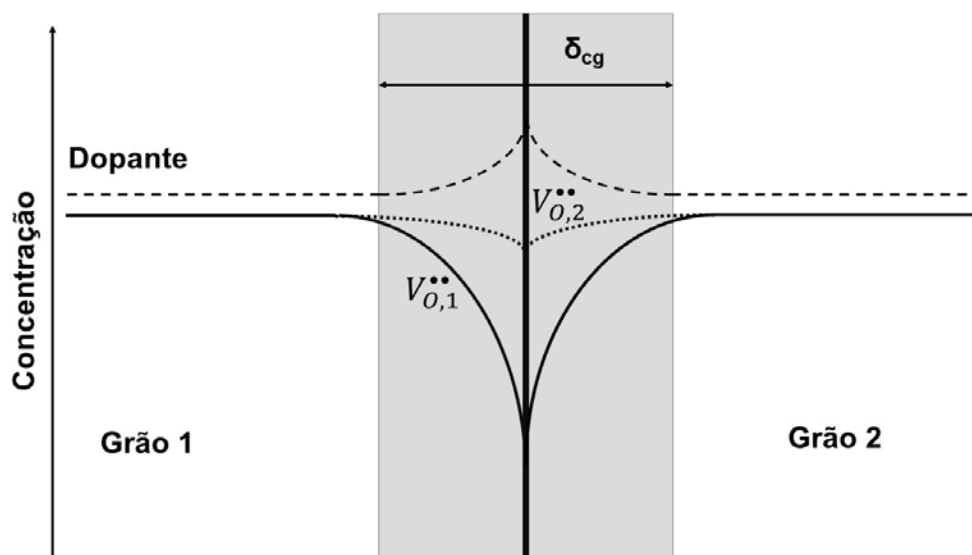


Figura I.2. Representação esquemática de um contorno de grão elétrico consistindo no núcleo e camadas de carga espacial (destaque em cinza). Os perfis de vacância (sólidos e pontilhados) estão relacionados com a magnitude da barreira de potencial sem e com aditivos de sinterização. Adaptado de (48,49).

A depreciação das propriedades elétricas através do efeito bloqueador nos contornos de grão de materiais a base de céria ou zircônia pode ser avaliada com base neste modelo quando se trata de materiais de alta pureza. O efeito bloqueador em materiais de baixa pureza é frequentemente causado pela formação de camadas isoladoras, por vezes amorfas. Estas camadas podem isolar completa ou parcialmente os contatos diretos entre grãos, originando realidades elétricas distintas.

Através do uso de aditivos de sinterização parece ser possível manipular as propriedades elétricas do contorno de grão. Estas interações químicas podem promover a depleção de cátions dopantes (e.g., Gd) na periferia dos grãos e/ou formar novas espécies químicas que auxiliam no transporte de íons de oxigênio (por exemplo, formação de uma estrutura perovskita) o que reduz o efeito de carga espacial nos contornos de grão (Figura I.2 $V_{O,2}^{..}$, linha pontilhada). Este raciocínio já foi utilizado e suportado experimentalmente para explicar o aumento do fluxo de permeação do oxigênio no contorno de grão do GDC quando adicionados elementos que facilitem a formação de uma estrutura (perovskita) conhecida por ter uma grande concentração e mobilidade de vacâncias de oxigênio (50). Independentemente da eficácia na condutividade total do óxido, essas abordagens claramente envolvem uma componente de engenharia do contorno de grão. A partir desse conceito, é possível usar metodologias que eficazmente possam promover o melhoramento nas propriedades elétricas dos contornos de grão.

Em outro cenário, a adição de óxidos metálicos ou alcalinos num cerâmico a base de céria também pode se mostrar eficiente no incremento das propriedades elétricas do contorno

de grão. A adição do CaO, por exemplo, determina a magnitude da condutividade do contorno de grão dependendo do seu teor em relação ao GDC. Cho et al (51) reporta que a concentração otimizada de CaO responsável pelo aumento da condutividade no GDC é de 2 % em mol. Nessa concentração, o CaO é responsável pela mitigação da fase intergranular siliciosa formada durante o processo de sinterização, por uma reação de eliminação. Outros compostos a base de estrôncio e mesmo ferro mostraram-se eficientes nessa abordagem (52–54).

A influência destes aditivos na resistência do contorno de grão do GDC segue o exemplo do Al_2O_3 nos mecanismos de limpeza de impurezas de silício no contorno de grão dos eletrólitos YSZ (54–56). A presença do SiO_2 é muito comum nos materiais precursores de menor pureza. Além disso, impurezas podem ser introduzidas nos materiais a partir dos fornos durante o processo de sinterização a temperaturas elevadas (57). Sendo o Al_2O_3 o aditivo mais efetivo em diminuir a resistência causada por impurezas no contorno de grão em eletrólitos a base de zircônia (58), o seu efeito nos eletrólitos de GDC é negativo principalmente pela formação da fase GdAlO_3 (59). Portanto, a susceptibilidade do material precursor a agentes contaminantes pode influenciar as características elétricas com diferentes aditivos.

2.4. Aditivos de sinterização

Os materiais com base no óxido de cério normalmente exigem altas temperaturas de sinterização (1500 a 1600 °C). Um cerâmico deverá ter pelo menos 95 % de densificação, para atingir um requisito central dos eletrólitos de SOFC. Temperaturas de sinterização elevadas envolvem custos de produção acrescidos e limitam a hipótese de optar por soluções avançadas como a co-sinterização de eletrólitos e eletrodos. Diminuir a temperatura de sinterização tem sido alvo de grande esforço no estudo de SOFCs que operam em temperaturas intermediárias.

Duas abordagens principais podem ser utilizadas para diminuir a temperatura de sinterização. A primeira é o processamento de nanopós com alta reatividade superficial, obtidos por síntese química. Estes materiais têm sua temperatura de sinterização pelo menos 100 - 200 °C menor do que envolvendo pós micro e submicrométricos (60–63). A sua grande área superficial aumenta a força motriz de sinterização. Além disso, a densificação com partículas menores pode ocorrer largamente via contorno de grão, que tem menor energia de ativação do que a difusão na rede (64).

Uma segunda abordagem é a inserção de aditivos auxiliares de sinterização. A aplicação do aditivo de sinterização geralmente leva em consideração a sua baixa

temperatura de fusão em relação com o óxido escolhido. A formação da fase líquida aumenta a interação física entre partículas devido a efeitos capilares, favorecendo também a cinética dos processos de transporte, assistidos pela presença de fase líquida (65).

A efetividade dos aditivos no GDC depende de alguns fatores no que se refere a sua interação com o eletrólito. Existem duas grandes tendências na avaliação de aditivos de sinterização, uma envolvendo a adição de óxidos metálicos, outra envolvendo a adição de sais de uma diversidade de metais (desde alcalinos até transição). Estes dois tipos de abordagens originam resultados distintos já que a adição de óxidos com pontos de fusão normalmente elevados e baixas pressões de vapor implica que estes aditivos permaneçam no eletrólito após a etapa de sinterização. Já a adição de sais com baixos pontos de fusão e elevadas pressões de vapor permite que estes sejam removidos pelo menos parcialmente durante o processo de sinterização.

No geral, os materiais utilizados devem ter a habilidade de formar fases líquidas secundárias onde o GDC se possa facilmente dissolver e devem possuir elevadas pressões de vapor a temperaturas próximas da de sinterização. A fácil dissolução do GDC na fase líquida é essencial para facilitar o processo de transporte mássico envolvido na sinterização do cerâmico. A elevada pressão de vapor permite a remoção parcial do aditivo durante a sinterização, evitando o eventual efeito bloqueador que o mesmo poderia originar se concentrado no contorno de grão (66).

Ao longo das próximas seções serão apresentados os resultados obtidos com alguns aditivos, incluindo características resultantes como a condutividade iônica e eletrônica destes eletrólitos.

2.4.1. Óxidos de metais de transição

O uso de óxidos de metais de transição (OMT) como aditivos para diminuir a temperatura sinterização de eletrólitos com base na céria tem sido extensivamente estudado (67–75). A adição de pequenas quantidades de Fe, Co, Cu e Mn no GDC pode resultar em um incremento substancial na condutividade do contorno de grão (76–78). No entanto, em materiais de menor pureza, estes elementos podem deteriorar as propriedades elétricas do GDC devido a propagação do SiO₂ nos contornos de grão (79,80). Uma exceção é o Fe que pode auxiliar no mecanismo de limpeza das impurezas de silício (52).

Na Tabela I.1 estão agrupados alguns resultados de condutividade iônica do GDC puro e com diversos aditivos. A tabela apresenta valores da condutividade (grão, contorno de grão e total, σ_g , σ_{cg} e σ_t , respectivamente) e condição de processamento. Óxidos de metais como o Al, Bi, Co, Ga, Ni, Fe, Cu, Mn, Ti e Zn (69,72,74,78,81–85), foram estudados como

efetivos auxiliares na sinterização do GDC. O Cr aparece como um dos poucos metais de transição que não é experimentalmente eficaz na densificação do GDC (77,86).

Tabela I.1 Propriedades elétricas de vários eletrólitos baseados em céria com aditivos de sinterização.

Eletrólito	Processamento - Sinterização	σ (S.cm ⁻¹) 300 °C		Ea (eV)		σ_t (S.cm ⁻¹) 600 °C	Ea (eV)	Ref.
		σ_g	σ_{cg}	grão	c.g.			
Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95}	Pó comercial –1600°C 8h	0,8x10 ⁻⁶	15,0x10 ^{-12*}	1,02	1,02	6,42 x 10⁻⁵	1,02	(90)
V _{0,04} Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95}	SES** –1300°C 8h	1,1x10 ⁻⁶	2,8x10 ^{-12*}	1,02	1,27	2,44 x 10 ⁻⁵	1,26	
Fe _{0,04} Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95}	SES** –1300°C 8h	3,7x10 ⁻⁶	6,0x10 ^{-12*}	0,88	1,46	13,1 x 10 ⁻⁵	1,42	
Co _{0,06} Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95}	SES** –1300°C 8h	0,1x10 ⁻⁶	0,05x10 ^{-12*}	0,75	1,23	7,85 x 10 ⁻⁵	1,20	
Cu _{0,02} Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95}	SES** –1300°C 8h	1,2x10 ⁻⁶	3,9x10 ^{-12*}	0,90	1,13	3,79 x 10 ⁻⁵	1,13	
Mn _{0,02} Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95}	SES** –1300°C 8h	0,2x10 ⁻⁶	7,8 x 10 ^{-12*}	1,13	1,29	3,92 x 10 ⁻⁵	1,27	
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,90}	Pó comercial –1600°C 6h					1,7 x 10⁻²	0,76	(78,89)
Co _{0,02} Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,90}	SES** –1100°C 5h	9,9x10 ⁻⁵		0,87		1,4 x 10 ⁻²	0,80	
Co _{0,02} Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,90}	SES** –1500°C 5h	5,6x10 ⁻⁵		0,95		1,2 x 10 ⁻²	0,82	
Co _{0,02} Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,90}	SES** –900°C 4h	14,0x10 ⁻⁵		0,77		1,9 x 10 ⁻²	0,82	
Cu _{0,02} Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,90}						1,7x 10 ⁻²	0,85	
Fe _{0,02} Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,90}						2,1x 10 ⁻²	0,78	
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,90}	SQ*** –1580°C 3h					0,4 x 10⁻²	0,99	(69)
Fe _{0,01} Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,90}	SES** –1550°C 3h					1,6 x 10 ⁻²	0,85	
Ti _{0,01} Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,90}						0,9 x 10 ⁻²	0,78	
Co _{0,01} Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,90}	SES** –1500°C 3h					2,6 x 10 ⁻²	0,63	
Mn _{0,01} Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,90}						0,3 x 10 ⁻²	1,09	
Ce _{0,99} Gd _{0,01} O _{2-x}	Pó comercial –1600°C 10h	4,3 x 10 ⁻⁵	7,5 x 10 ⁻⁹	0,64	1,41			(76)
Co _{0,005} Ce _{0,985} Gd _{0,01} O _{2-x}	SES** –1600°C 10h	3,9 x 10 ⁻⁵	60,0x10 ⁻⁹	0,64	1,01			
Fe _{0,005} Ce _{0,985} Gd _{0,01} O _{2-x}		4,1 x 10 ⁻⁵	110,0x10 ⁻⁹	0,64	1,23			
Cu _{0,005} Ce _{0,985} Gd _{0,01} O _{2-x}		5,3 x 10 ⁻⁵	5,3 x 10 ⁻⁹	0,64	1,32			
Mn _{0,005} Ce _{0,985} Gd _{0,01} O _{2-x}		3,9 x 10 ⁻⁵	7,5 x 10 ⁻⁹	0,65	1,35			
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,90}	SQ*** –1300 °C 10h	1,3 x 10 ⁻³ (400 °C)	2,4 x 10 ⁻³ (400 °C)			0,5 x 10⁻²	1,01	(82)
Ni _{0,03} Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,90}		1,3 x 10 ⁻³ (400 °C)	4,0 x 10 ⁻³ (400 °C)	-	-	1,0 x 10 ⁻²	0,90	
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,90}	SES** –1600 °C 10h	2,8 x 10 ⁻³ (350 °C)	0,6 x 10 ⁻³ (350 °C)			1,7 x 10⁻²	0,64	(85)
Ti _{0,008} Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,90}	SES** –1400 °C 10h	2,4 x 10 ⁻³ (350 °C)	1,9 x 10 ⁻³ (350 °C)	-	-	2,1 x 10 ⁻²	0,64	
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,90}	SES** –1500°C 5h	1,1 x 10 ⁻³	1,0 x 10 ⁻³	0,86	1,01	1,7 x 10⁻²	0,94	(79)
Mn _{0,025} Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{1,90}	SES** –1300 °C 5h	1,2 x 10 ⁻³	4,1 x 10 ⁻³	0,84	1,02	1,0 x 10 ⁻²	0,95	

*Cálculo utilizando espessura do contorno de grão; SES** - Síntese do estado sólido; SQ*** - Síntese química

Além de promoverem a diminuição da temperatura de sinterização o impacto dos aditivos nas características elétrica dos eletrólitos pode ser positivo. A condutividade iônica total destes eletrólitos é similar ou até maior que a do GDC, mesmo quando sinterizados a temperaturas referidamente menores (74,82,85). Entretanto, é importante salientar que alguns destes trabalhos sugerem melhoria nas propriedades elétricas com os aditivos em comparação com um GDC puro com propriedades elétricas inferiores ao que é comumente reportado na literatura (69). A Tabela I.1 mostra (a negrito) esta grande diversidade de valores de referência para o GDC puro a 600 °C, cobrindo a gama de $6,2 \times 10^{-5}$ a $1,7 \times 10^{-2}$ S.cm⁻¹. Nestas circunstâncias torna-se necessário encarar com alguma cautela a proclamada melhoria de propriedades obtida com alguns aditivos.

Independentemente de qualquer aspecto, o Co é considerado um dos aditivos mais promissores. O Co é extremamente eficaz para produzir GDC denso a temperaturas abaixo de 1000 °C em concentrações acima de 0,5 % em mol. As características elétricas destes eletrólitos são razoavelmente reproduzíveis, e resultados reportados por diferentes grupos sugerem a mesma tendência na melhoria da condutividade total do GDC até o limite de concentração de 2 % em mol (78,87–89). Acima desse teor, fases secundárias são precipitadas nos contornos de grão, o que em algumas situações pode gerar impacto negativo na resistividade total do cerâmico.

O impacto positivo da presença do Co nas propriedades elétricas do GDC foi consistentemente reportado durante a última década. Apesar de sua eficácia em diminuir a temperatura de sinterização do GDC a aproximadamente 900 – 1000 °C, muitos dos trabalhos que estudaram este aditivo de sinterização também relatam o efeito negativo do aumento da condutividade eletrônica em relação ao GDC puro. Aumentos de 12 (77) a 46 (78) vezes ($p(\text{O}_2) = 0,21$ atm a 700 °C) da condutividade tipo p dos materiais com Co em relação ao GDC puro são encontradas em condições similares de processamento. Estas características não se limitam somente ao Co.

O efeito da adição de vários óxidos metálicos na condutividade eletrônica do GDC foi tratado de forma exaustiva em diversos trabalhos (77,90–92). Independentemente da ordem de grandeza, diversos trabalhos reportam que a adição do Co, Cu e Fe aumenta a condutividade do tipo p (σ_p) nos eletrólitos baseados em céria. Já eletrólitos com V e Mn tiveram condutividade do tipo p similares ao do GDC puro.

Os valores de σ_p dos eletrólitos baseados em céria com adição de Co, Cu e Fe como aditivos de sinterização são razoavelmente comparáveis. No entanto, a condutividade do tipo p do GDC com Mn é diferente entre trabalhos reportados na literatura. Essa diferença é de

quase 2 vezes. Quando comparado em relação ao GDC puro ($p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$ a 800°C), os valores limite são de $1,4 \times 10^{-4}$ e $3,7 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ (91), e $1,9 \times 10^{-4}$ e $1,8 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ (90) (para GDC e GDC com Mn, respectivamente), respectivamente.

Apesar das diferenças referidas nas medidas de σ_p com eletrólitos baseados em céria com a adição de óxidos metálicos, as tendências mostraram-se razoavelmente coerentes ao longo dos anos (77,78,89,90). No entanto, em relação a condutividade tipo n, os resultados são menos consistentes, inclusive em trabalhos distintos do mesmo grupo de pesquisa. Para o GDC com 2 % em mol Co, com condições similares de processamento, encontram-se relatos de diminuição na condutividade tipo n, aumento (77) e em trabalho mais recente novamente uma diminuição (90).

A adição de Pr (cátion de valência mista) também gera normalmente impacto na condutividade eletrônica do GDC. A condutividade do tipo p do GDC com 2 % em mol de Pr é reportada como 2,5 a 4 vezes maior (93) e aproximadamente 10 vezes maior (78) do que a do GDC puro. Já a condutividade do tipo n é reportada como 30% maior do que a do GDC puro (92). Óxidos de metais de transição com potencialmente alta atividade catalítica, estão por avaliar comparativamente à adição do Pr, conhecida por originar uma diminuição significativa da polarização dos eletrodos (93).

Sendo fácil notar as diferenças de condutividade eletrônica relatadas por diferentes autores, importa referir que existem explicações razoáveis para as mesmas. Desde logo diferentes soluções de processamento poderão originar distribuições distintas dos aditivos no eletrólito sinterizado, entre dissolução na rede e precipitação no contorno de grão. Estas podem ser mais influentes em termos de comportamento elétrico dependendo do tamanho de grão. A mesma quantidade de material distribuída por diferentes volumes/extensões de contorno de grão deverá originar diferentes comportamentos.

Finalmente, importa salientar também o uso de diferentes técnicas de caracterização. As componentes de condutividade eletrônica tipo n podem ser estimadas com base em medições de condutividade total em diferentes pressões parciais de oxigênio, mas também por técnicas específicas como a permeabilidade eletroquímica ou a polarização de Hebb-Wagner. Estas últimas são igualmente eficazes para a determinação da condutividade tipo p. Diferentes técnicas possuem diferentes limitações experimentais e exigem a utilização de modelos de comportamento para inferir propriedades a partir de resultados experimentais. Como se verá mais adiante neste trabalho, os materiais em estudo exibem alguns desvios de comportamento em relação ao esperado com os modelos clássicos de comportamento, tornando inevitável que a simples consideração (ou não) desses desvios origine diferentes estimativas de propriedades. Ainda assim pode-se considerar que algumas tendências

dominantes parecem atravessar o conjunto dos trabalhos relatados, nomeadamente o aumento da condutividade tipo p com a adição de óxidos de metais de transição.

2.4.2. Sais de metais alcalinos

A redução da condutividade iônica e o aumento da condutividade eletrônica é um dos pontos negativos cruciais no uso de muitos óxidos metálicos como aditivos em soluções sólidas a base de céria (94). Dessa forma, nos últimos anos sais de Mg, Ca e Sr (51,95,96) também foram estudados como aditivos de sinterização alternativos. Diversos estudos também têm considerado o uso de sais de Li ou Na como aditivos de sinterização (49,66,97–100). Enquanto os óxidos metálicos são geralmente usados em pequenas quantidades, os sais de metais alcalinos são usados em uma gama larga de composição, de quantidades pequenas (< 5 % em volume) a quantidades grandes (mais que 20 % em volume). Eletrólitos com mais de 20% em volume já se encontram na classe dos compósitos, o que desvia da ideia de eletrólitos com quantidades mínimas de segunda fase.

O conjunto de trabalhos envolvendo sais de metais alcalinos originou a aparente obtenção de resultados distintos, como a melhoria e a deterioração de condutividade de grão, contorno de grão e total. A medição da condutividade eletrônica destes materiais é mais escassa do que para eletrólitos com aditivos baseados em metais de transição, envolvendo eletrólitos com base em céria e grandes quantidades de sais ($\approx 40 - 50$ % em volume) (98,101,102). Este assunto será abordado na próxima seção com especial detalhe.

Atendendo à escassez de informação sobre o papel de adições de sais de metais alcalinos no comportamento elétrico de eletrólitos de céria, agrupar-se-ão nesta revisão diferentes casos relatados na literatura, cobrindo pequenas e grandes adições de segunda fase. Esta solução permite igualmente fazer a ponte com o comportamento elétrico de compósitos com base em céria e sais de metais alcalinos, outro dos pontos de interesse deste trabalho. Por se tratar de sistemas especialmente complexos, envolvendo não só as fases precursoras, mas diversas fases potencialmente formadas por decomposição ou reação dos precursores, nesta breve introdução de materiais apresenta-se um conjunto complementar de informação relevante para a discussão que se segue.

2.4.2.1. Informação de referência sobre materiais analisados

Na Tabela I.2 está apresentado um sumário dos resultados obtidos com três sais usados como aditivos (Na_2CO_3 , Li_2CO_3 e LiNO_3) (49,98,99) e distintos eletrólitos a base de céria (céria dopada com Ca, Gd e Sm CDC, GDC e SDC, respectivamente). Estes dados apresentam aumentos da condutividade em relação aos eletrólitos puros em fatores de até 3

na condutividade do grão, 140 no contorno de grão e 19 na condutividade total. Estes níveis de melhoria são dificilmente explicados por efeitos convencionais envolvendo concentração de dopante e/ou mobilidade de defeitos, ou até mesmo ajuste microestrutural. Este sumário é apresentado como introdução ao tema em discussão para justificar a especial atenção que este assunto merece. Na realidade, alguns dos resultados apresentados podem-se considerar pelo menos invulgares em dezenas de anos de desenvolvimento de eletrólitos sólidos condutores iônicos de oxigênio.

Tabela I.2- Dados da literatura* da condutividade do grão (σ_g), contorno de grão (σ_{cg}) e total (σ_t) de eletrólitos baseados em céria com e sem aditivos (49,98,99). Razão entre as condutividades (σ_{ad} – material com aditivo; σ_t – sem aditivo) destaca os efeitos da melhoria da condutividade

Material	T (°C)	σ_g (S.cm ⁻¹)	σ_{ad}/σ_t	σ_{cg} (S.cm ⁻¹)	σ_{ad}/σ_t	σ_g/σ_{cg}	T (°C)	σ_t (S.cm ⁻¹)	σ_{ad}/σ_t
5CDC	350	$7,4 \times 10^{-5}$	-	$3,5 \times 10^{-6}$	-	21	350	$3,3 \times 10^{-6}$	19
5CCC4:1		-		-		-		$6,4 \times 10^{-5}$	
GDC	450	$5,0 \times 10^{-3}$	3,0	$7,0 \times 10^{-3}$	143	0,7	550	$1,0 \times 10^{-2}$	4,0
5LiGDC		$1,5 \times 10^{-2}$		1,0		$1,5 \times 10^{-2}$		$4,0 \times 10^{-2}$	
SDC	370	$7,0 \times 10^{-4}$	1,7	$3,5 \times 10^{-4}$	1,7	2,0	370	$2,3 \times 10^{-4}$	1,7
SDC15Li		$1,2 \times 10^{-3}$		$5,8 \times 10^{-4}$		2,1		$3,9 \times 10^{-4}$	

* Alguns dados originais publicados em figuras e tabelas tiveram que ser processados para fornecer uma base razoável para comparação.

Nas Tabelas I.3 e I.4 estão apresentados os acrônimos de todos os materiais considerados nesta análise. A Tabela I.3 lista os materiais precursores usados na síntese dos materiais listados na Tabela I.2, bem como algumas propriedades relevantes. A Tabela I.4 apresenta um sumário dos eletrólitos de céria com adição de sais, com composições nominais e temperatura de processamentos. Os acrônimos inseridos nas duas tabelas são apresentados como publicados, para maior facilidade de verificação/cruzamento da informação aqui incluída relativamente às publicações originais. Quando relevante, os acrônimos destes materiais podem incluir informação adicional como a temperatura de sinterização (e.g., SDC 15Li – 900 significa céria dopada com samária com 15 % em mol de Li, sinterizada a 900 °C).

Como pode ser visto nas Tabelas I.3 e I.4 as temperaturas de processamento dos eletrólitos foram abaixo da temperatura de fusão (5CCC4:1), acima da temperatura de fusão e ebulição (5LiGDC) e somente acima da temperatura de fusão (SDC15Li-900) dos sais precursores. Como já foi referido, a sinterização assistida por fase líquida é usada para diminuir a temperatura de sinterização. No entanto, além de fundir e entrar em ebulição, alguns destes sais (LiN e LiC) podem sofrer decomposição parcial ou total durante o processamento térmico.

Tabela I.3 Lista de acrônimos e algumas propriedades físicas dos materiais considerados nesta seção.

Composição	Acrônimo	$d_t^{(1)}$	PF ⁽²⁾ (°C)	PE ⁽²⁾ (°C)	Ref.
Ce _{0,95} Ca _{0,05} O _{2-δ}	5CDC	6,96	2445*	-	(98,104)
Ce _{0,90} Ca _{0,10} O _{2-δ}	10CDC	6,72			
Ce _{0,90} Gd _{0,10} O _{2-δ}	GDC	7,23			(105)
Ce _{0,80} Sm _{0,20} O _{2-δ}	SDC	7,13			
Na ₂ CO ₃	NaC	2,532	851	1600 (d**)	(103)
NaOH	-	2,13	318	1390 (d**)	
Na ₂ O	-	2,27	1132	1950	
LiNO ₃	LiN	2,38	264	600 (d**)	
Li ₂ CO ₃	LiC	2,11	723	1310 (d**)	
LiOH	-	1,46	450	924 (d**)	
Li ₂ O	-	2,013	1438	2600	(106)

⁽¹⁾ d_t – densidade teórica; ⁽²⁾ PF e PE – ponto de fusão e ebulição, respectivamente. *CeO₂ puro; **d – decomposição, ver Tabela I.4.

Tabela I.4 Lista dos eletrólitos considerados nesta seção (49,98,99).

Material			Temperaturas de queima/etapas (°C)		Tamanho de grão (μm)	Fase secundária		
						Composição nominal		Vol. (%) [*]
Óxido	Sal	Acrônimo	1 ^a	2 ^a		Massa	Vol. (%)	
5CDC	NaC	5CCC4:1	400	600 (20 h)	<1	20% NaC	40,7	≤40,7 (NaC)
GDC	LiN	5LiGDC	600	1000	<1	5 cat% (Li ⁺)	6,0	≤1,6 (Li ₂ O)
SDC	LiC	SDC15Li	700	900	~5	15 cat% (Li ⁺)	11,3	≤5,1 (Li ₂ O)

*Assumindo decomposição térmica do LiN e LC, sem porosidade.

A Tabela I.5 lista exemplos típicos de reações, incluindo comentários sobre conversão e condições experimentais. Em resumo, após queima a 600 °C o NaC se mantém estável com temperatura de fusão a 851 °C. O LiN pode facilmente entrar em ebulição. O LiN e o LiC podem decompor-se parcialmente em Li₂O.

Em complemento do antes abordado, importa comentar as condições de processamento em escala laboratorial. Por exemplo, o Li₂O exposto a atmosfera ambiente é envolvido por LiOH (114). Portanto, a presença de sais/óxidos e/ou hidróxidos alcalinos pode ser a fonte de mais interações de fases. A Tabela I.6 apresenta exemplos de composições eutéticas e possíveis interações de fase. Estas temperaturas eutéticas se encontram dentro do limite de temperaturas usuais em medições elétricas, e a literatura tende a negligenciar a presença dos hidróxidos (115) nas eventuais discussões da condutividade de eletrólitos a base de céria e sais.

Tabela I.5 Reações envolvendo materiais a base de metais alcalinos.

Reação	T (°C)	Observações	Ref.
$\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{l}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$	>1200	Em ar, perda de massa (w) $w = 9,66 \times 10^2 \exp(-58600/RT) (\text{g.cm}^{-2})$	(107)
	>950	Em ar, taxa muito lenta	(108)
	650-700	Perda de peso acentuada (TGA)	(98)
$2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	475-750	Taxa de decomposição $r = 50,5 \times \exp(-30230/T) (\text{gh}^{-1})$, vácuo=13,3 Pa	(109)
$\text{LiNO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} (\text{Li}_2\text{O}_2) + \text{NO}_x$	(500 _{início})-700 _{pico}	Dados de DTA-TGA	(110)
	(485 _{início})-650 _{pico}	Dados TGA-DSC (ar: 40 % em volume, He:60 % em volume)	(111)
$\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$	>800	Em Ar	(108)
	>710	Em Ar, completa a 900 °C	(99)
	825-975	$P_{\text{CO}_2} = 2,33 \times 10^9 \times \frac{1-x_{\text{Li}_2\text{O}}}{x_{\text{Li}_2\text{O}}} \exp(-32500/T) (\text{kPa})$	(112)
$2\text{LiOH} (\text{s}) \rightarrow \text{Li}_2\text{O} (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$	290-405	Fração de água liberada $x = 1 - k_1 \exp(-k_2.t)$, vácuo=4×10 ⁻⁴ Pa	(113)

Tabela I.6 Composições e temperaturas onde ocorre a transformação eutética (TE), incluindo alguns sais e hidróxidos de metais alcalinos

Mistura	TE (°C)	Ref.
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 92,8 \%$ em mol NaOH	283	(116)
$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 76 \%$ em mol LiOH	423	(117)
$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 13\%$ em massa Li_2O	705	(112)
$\text{LiNO}_3 + 41 \%$ em mol LiOH	183	(118)

2.4.2.2. Condutividade elétrica

A análise do comportamento elétrico dos materiais antes apresentados justifica uma breve nota prévia sobre as suas características microestruturais. A partir do tamanho de grão dos materiais aqui analisados (aproximadamente 1 μm para 5CCC4:1 e 5LiGDC e 5 μm para SDC15Li (49,98,99)), levando em consideração o volume de fases secundárias (Tabela I.3) e assumindo um modelo microestrutural tipo *brick-layer*, pode-se relacionar tamanho de grão (D) e espessura do contorno de grão (δ) (Figura I.3A).

A Figura I.3B apresenta a fração de volume estimado de fases secundárias para diferentes tamanhos de grão (D) em função da espessura do contorno de grão. Aumentando a espessura do contorno de grão o volume de fase secundária resulta em microestruturas do tipo compósitos. Nestas condições fases secundárias coexistem em torno do grão ou em

estruturas similares a ilhas de segunda fase. Com mais de 30 % em volume de uma fase secundária a percolação de ambas fases é quase inevitável (10,119–127).

Tudo isto permite concluir que no plano microestrutural se deverá estar na presença de três materiais completamente diferentes. O 5LiGDC pode ser entendido como um cerâmico policristalino com um contorno de grão de espessura nanométrica onde a segunda fase poderá estar dispersa de forma bastante uniforme. O SDC15Li já deverá possuir características bem diferentes, atendendo ao volume relativo da segunda fase, sendo de imaginar bolsas do aditivo (ou materiais resultantes da combinação do sal com o cerâmico) além de um contorno de grão de espessura substancialmente maior do que a anterior. O 5CCC4:1 é manifestamente um compósito com elevadas frações de ambas as fases.

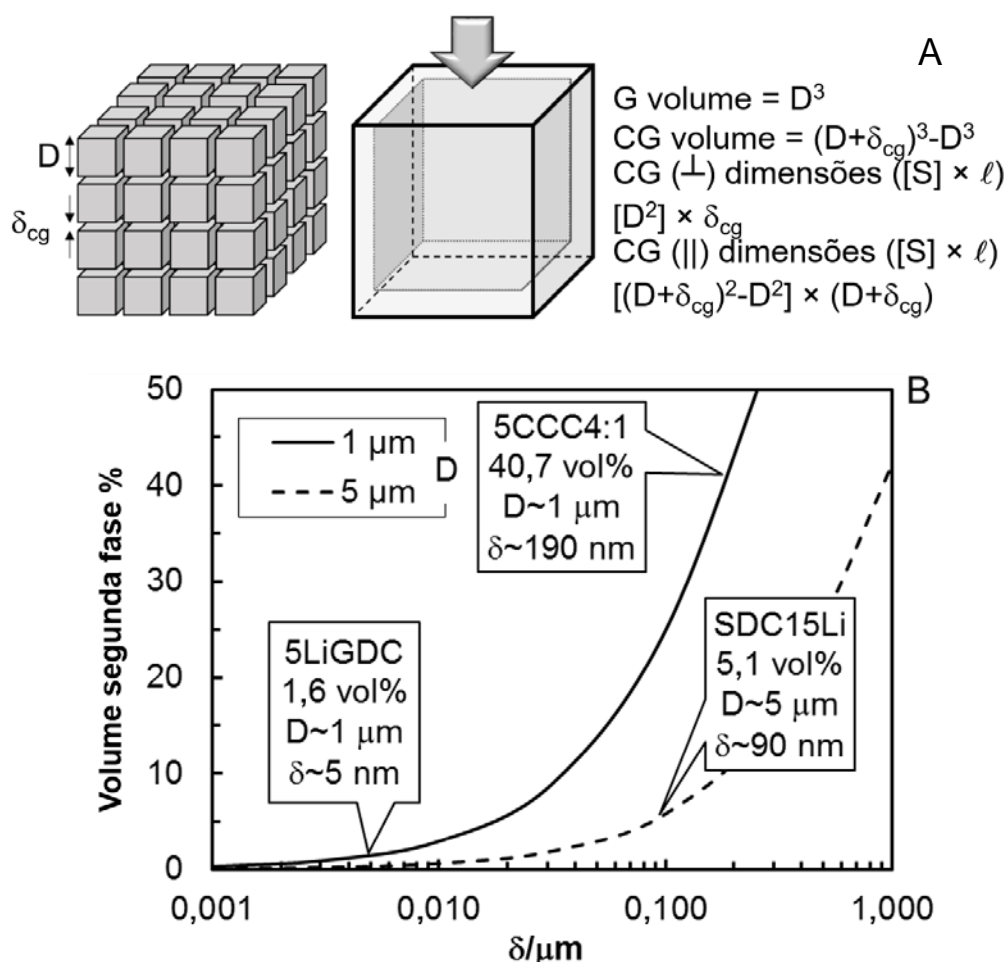


Figura 1.3 (A) Esquema baseado no modelo brick-layer com relações entre volume e espessura do contorno de grão; (B) Fração de volume estimado de fases secundárias e diferentes tamanho de grão. Materiais considerados nesta seção estão identificados (49,98,99). Símbolos: G – grão; CG – contorno de grão; $[S]$ – seção da amostra; ℓ – espessura da amostra.

A Figura 1.4 apresenta os resultados publicados da condutividade total (σ_t) versus o recíproco da temperatura absoluta ($1/T$) destes eletrólitos a base de céria sem e com aditivos.

As linhas de tendência do SDC1400 e SDC15Li-900 foram estimadas a partir da condutividade do grão (σ_g) e contorno de grão (σ_{cg}) usando a relação:

$$\sigma_t = \sigma_g \cdot \sigma_{cg} / (\sigma_g + \sigma_{cg}) \quad (1.6)$$

A céria dopada com Ca apresenta o pior desempenho. A melhoria da condutividade com adição de sais é observada em todos os eletrólitos, como visto na Tabela I.2. Atendendo à diversidade de situações em análise, proceder-se-á a uma discussão em separado de todos os casos.

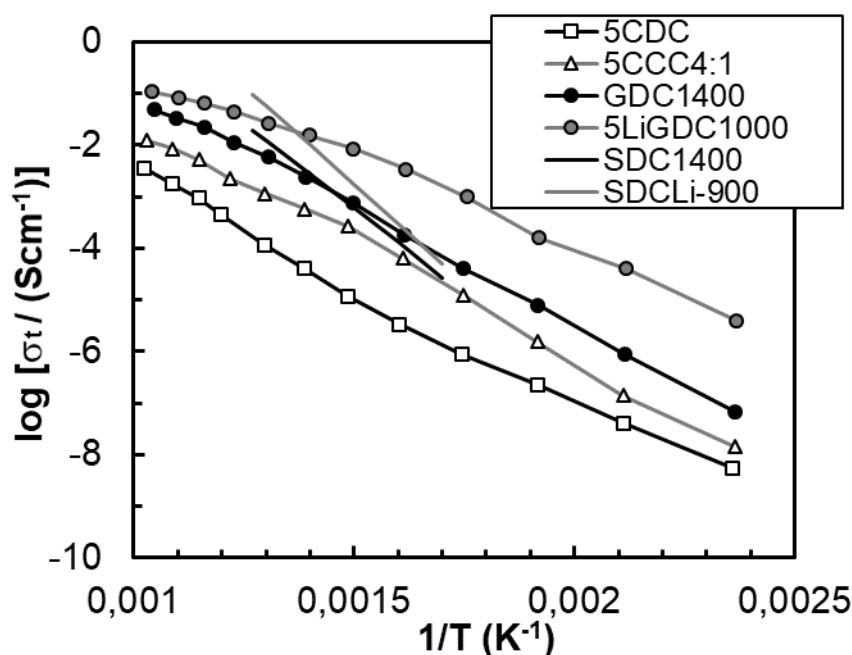


Figura I.4 Condutividade total (σ_t) versus o recíproco da temperatura absoluta ($1/T$) dos eletrólitos a base de céria sem e com aditivos (49,98,99).

A Figura I.5 apresenta valores da condutividade elétrica do 5CDC, 5CCC4:1 e prováveis fases secundárias, na linha das transformações admissíveis para os aditivos de sinterização. NaC puro em ar e CO_2 , NaC dopado com Ca ou Sr (CaDNaC ou SrDNaC) também são aqui incluídos por corresponderem a informações complementares de considerável utilidade.

O 5CCC4:1 apresenta condutividade dentro da faixa de valores relatados para NaC puro em ar ou CaDNaC em CO_2 . Uma curva imaginária é sugerida para CaDNaC em ar excedendo valores do CaDNaC em CO_2 em uma ordem de magnitude, levando em consideração as magnitudes relativas do NaC em ar e CO_2 . Para validar esta abordagem, dados do NaC dopado com 1 % em mol de SrCO_3 são usados para comparação (128). Estes resultados são muito próximos daqueles observado para o 5CC4:1.

Uma pequena quantidade de Ca no 5CDC pode facilmente dopar indiretamente o NaC, onde 0,1 % em mol já é uma concentração significativa. O aumento da condutividade pode ser interpretado como consequência da formação de vacâncias de Na^+ negativamente carregadas (V_{Na}') para compensar a presença de ions de Ca^{2+} carregados positivamente quando em substituição na rede do Na^+ ($\text{Ca}_{\text{Na}}^\bullet$) (130). Apesar da proximidade de valores entre condutividade por vacâncias de Na^+ no sal (40 % em volume) e total do compósito, a literatura analisa a condutividade do último simplesmente como condutor iônico de oxigênio.

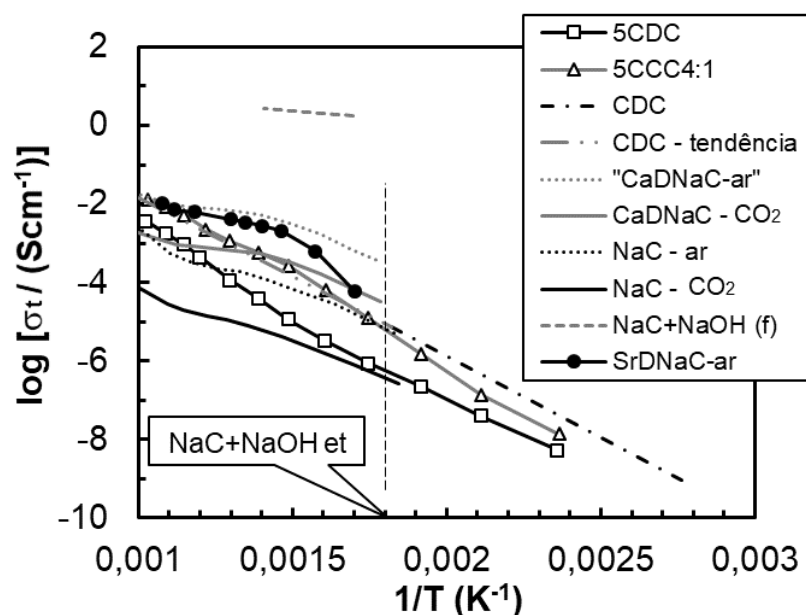


Figura I.5 Condutividade total (σ_t) versus o recíproco da temperatura absoluta ($1/T$) dos eletrólitos de céria dopada com Ca com e sem sais e possíveis fases secundárias (98,128–130). Símbolos: et – temperatura eutética; f – fundido. Ver texto para informações adicionais.

Se ocorrer uma decomposição parcial do NaC para Na_2O e este depois for convertido para NaOH, a presença de uma fase líquida é esperada a 283 °C. Estes materiais apresentam alta condutividade ($0,1 - 1 \text{ S.cm}^{-1}$) em estado líquido (130) (ver NaC + NaOH na Figura I.5). Mesmo em pequenas quantidades a condutividade do eletrólito poderia ser substancialmente alterada com a presença desta fase líquida, que facilmente se espalha entre os contornos de grão. A presença de fases que apresentam transição sólido-líquido pode ser identificada com a mudança da energia de ativação do eletrólito na faixa de temperatura da transição (curvas em formato de “Z” alongado nos gráficos Arrhenius). A curva da condutividade do 5CCC4:1 apresenta um pequeno desvio na temperatura correspondente a fusão do NaC + NaOH. Esta não é uma demonstração da presença da fase fundida, mas justifica a devida consideração desta possibilidade.

No caso do eletrólito 5LiGDC1000, a sinterização ocorre quando a fusão, ebulição e até mesmo decomposição do LiN pode ser esperada. Se LiN, Li_2O ou LiOH estão presentes,

fases fundidas podem ser encontradas a 264 °C (ponto de fusão LiN), 480 °C (ponto de fusão LiOH) ou mesmo 180 °C (temperatura eutética do LiN+LiOH). No entanto, a quantidade equivalente remanescente de Li₂O chegaria no máximo a 1,6% em mol neste eletrólito. Como já foi referido no ponto de vista microestrutural o material tem características de um cerâmico policristalino com um estreito contorno de grão.

A Figura I.6 apresenta um conjunto de resultados da condutividade total do GDC sem e com aditivos (5LiGDC1000) e potenciais fases secundárias. Diferentemente do que foi visto para o NaC, a condutividade do LiN sólido é menor do que a condutividade do 5LiGDC1000. O sal sólido puro tem uma mudança de fase com histerese no aquecimento/resfriamento, situação assinalada na Figura I.6 com um círculo tracejado (131). A condutividade do LiN e LiOH acima da temperatura de fusão destaca novamente o impacto que pequenas quantidades dessas fases teriam na condutividade. Uma pequena mudança assemelhando-se a forma de “Z” alongado também é vista na curva da condutividade do 5LiGDC1000 (seta na Figura I.6) que coincide com a temperatura de fusão do LiN (linha tracejada vertical). Portanto, a potencial presença de LiN fundido, mesmo em quantidades pequenas, poderia ser considerada como uma possível contribuição na condutividade.

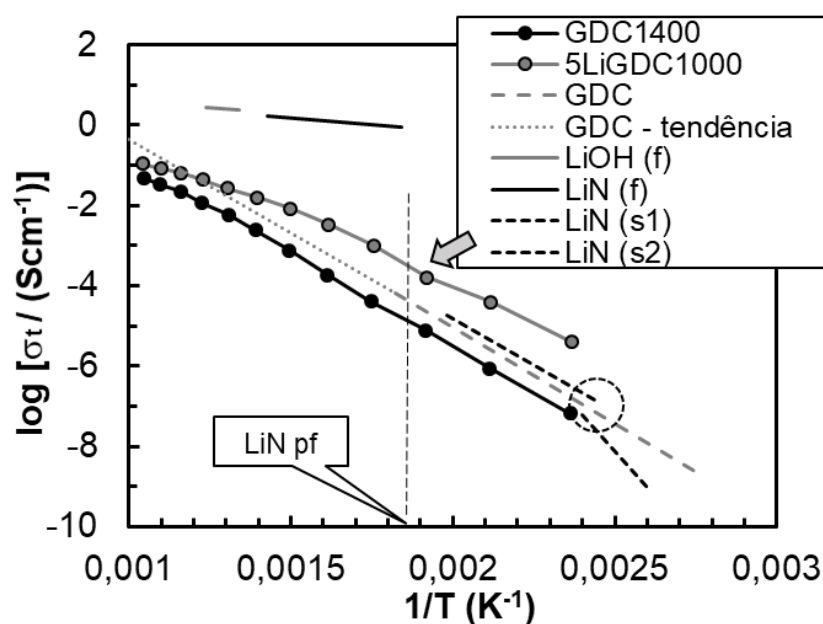


Figura I.6 Condutividade total (σ_t) versus o recíproco da temperatura absoluta ($1/T$) do GDC sem e com LiN e possíveis fases secundárias (49,131). Símbolos: f – fundido, pf – ponto de fusão; s1 e s2 – diferentes fases. Ver texto para informações adicionais.

Finalmente, o SDCLi-900 foi sinterizado a temperaturas onde pode ocorrer a fusão e até mesmo a decomposição do LiC. O valor remanescente de fase secundária (cerca de 5 % em volume de Li₂O) mostra que esse eletrólito está na transição entre um cerâmico policristalino e um compósito. Se houver a presença do LiC ou Li₂O ou LiOH, fases fundidas

poderiam aparecer em temperaturas próximas a 723 °C (ponto de fusão do LiC), 480 °C (ponto de fusão do LiOH) ou 705 °C (temperatura eutética do LiC+ Li₂O). A Figura I.7A apresenta um conjunto de resultados da condutividade do SDC e prováveis fases secundárias, incluindo valores de condutividade anisotrópica do LiC (paralela ou perpendicular a 002 (132)). A condutividade do LiOH também está incluída para destacar o impacto que mesmo pequenas quantidades dessa fase teriam na condutividade. Independentemente desta possibilidade, o aspecto mais controverso neste caso está relacionado com a alegada condutividade de grão e contorno de grão e sua dependência com a temperatura, superior quando comparado a tendências usuais em eletrólitos a base de céria. Este tema será brevemente comentado.

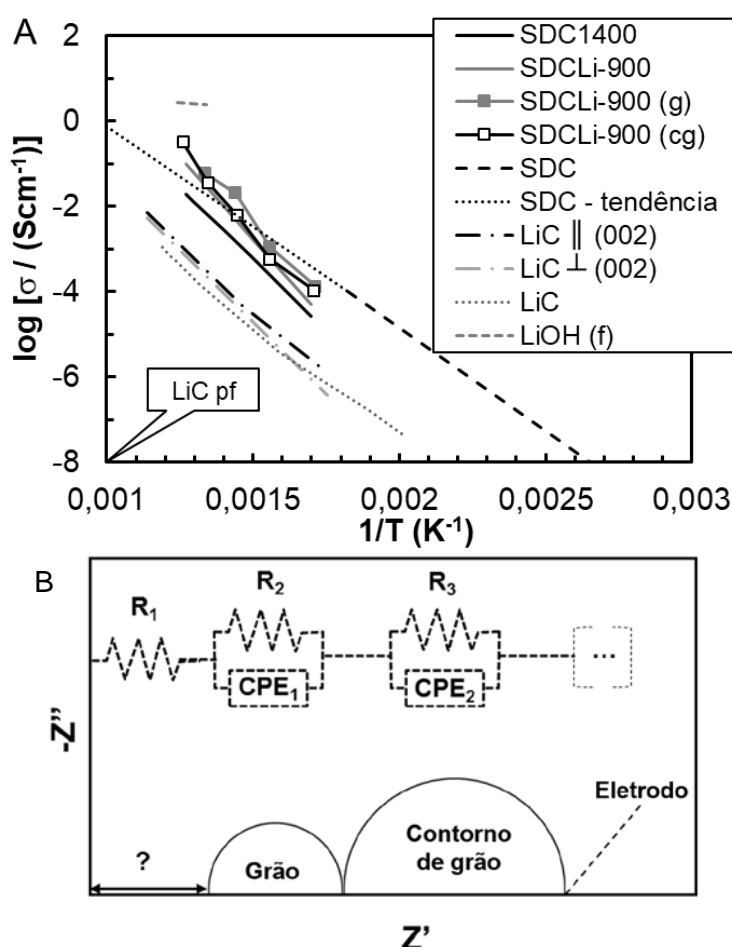


Figura I.7 (A) Condutividade (σ) versus o recíproco da temperatura absoluta ($1/T$) do SDC sem e com Li₂CO₃ e possíveis fases secundárias (99,129,132,133) e (B) desenho esquemático do espectro resultante reportado (99). Símbolos: f – fundido, pf – ponto de fusão. Ver texto para informações adicionais.

O espectro de impedância reportado a temperaturas abaixo de 400 °C apresenta dois arcos e uma cauda nas frequências mais baixas (reproduzido esquematicamente na Figura I.7B, junto com o circuito equivalente adotado). Antecipando um tema (espectroscopia de impedância) desenvolvido em maior detalhe noutra parte deste trabalho, pode-se referir que o arco de baixa frequência foi relacionado com a contribuição do contorno de grão, e o arco

de maior frequência com a contribuição do grão. No entanto, o intercepto deste arco com o eixo Z' (parte real da impedância) é muito distante da origem. Para contar com essa situação, os autores introduziram um resistor ($R_1 > 100 \text{ ohm}$) em série com os circuitos padrão $R||CPE$ (resistência||elemento de fase constante) do grão ($R_2||CPE_1$) e do contorno de grão ($R_3||CPE_2$). No entanto, nenhum significado físico foi dado para R_1 e resistências atribuídas ao porta amostras, fios e conexões dificilmente teriam tal magnitude num espectro.

Como se pode depreender da informação antes apresentada, o conjunto de resultados conhecidos da literatura envolvendo predominantemente fases sólidas (excluem-se desta discussão os compósitos cerâmico+sais fundidos discutidos mais adiante neste trabalho), apresenta informações limitadas e interpretações suficientemente controversas, como as que acabam de ser assinaladas. Independentemente deste aspecto importa analisar os argumentos usados para fundamentar as já mencionadas melhorias invulgares de condutividade com aditivos.

No geral, a melhoria do desempenho elétrico do contorno de grão é discutida a partir de duas principais hipóteses. A primeira assume a presença de uma fase muito condutiva ao longo do contorno de grão, onde diversas espécies fornecem transporte de íons óxidos (98,101). A segunda linha de raciocínio sugere uma mudança significativa nas características elétricas da região do contorno de grão, onde desvios composicionais de dopantes e vacâncias de oxigênio nas camadas de carga espacial são balanceados a partir de um núcleo de contorno de grão carregado positivamente (76).

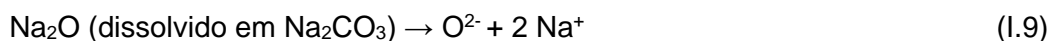
A primeira linha de análise sugere um mecanismo de cooperação envolvendo o transporte de oxigênio incluindo espécies como O_2^- , NaO_2 , Na_2O_2 e Na_2O , e mais recentemente CO_2 (98,134,135). Este último caso pode ser descrito com base na combinação das reações:



(interface do íon óxido/sal, com Na_2O dissolvido em Na_2CO_3)

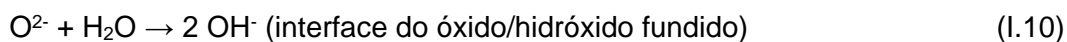


(dentro da matriz de Na_2CO_3 , onde o CO_2 move-se via poros do Na_2CO_3)



(na interface sal/óxido O^{2-}).

Mecanismos cooperativos envolvendo moléculas de água e íons OH^- também poderiam ser considerados, embora nunca tenham sido invocados. Estas espécies podem se combinar facilmente para possibilitar o transporte local de O^{2-} .



Na_2O ou Li_2O são facilmente combinados com as moléculas de água da umidade do ar. A temperaturas baixas é esperado um rápido transporte de $\text{OH}^-/\text{Na}^+/\text{Li}^+$ e uma difusão rápida das moléculas de água. As moléculas de água nos sais e hidróxidos fundidos têm coeficiente de difusão pelo menos uma ordem de magnitude maior do que a maioria dos íons. Por terem menor tamanho estas moléculas também devem difundir mais rápido que o CO_2 (136).

A segunda linha de raciocínio envolve a mudança das características elétricas do contorno de grão com o nivelamento das concentrações de dopantes e vacâncias de oxigênio nos limites próximos ao núcleo do contorno de grão. Esta explicação parece mais adequada para descrever situações com pequena quantidade de aditivos susceptíveis a volatilização e decomposição térmica (76). No entanto, nos casos discutidos tem-se proclamada melhoria na condutividade do contorno de grão com 1 a 40 % em volume de fases secundárias, sendo que a mesma justificação dificilmente pode ser usada para todas as composições e microestruturas. Este conjunto de incoerências justifica a atenção dada neste trabalho para melhorar o entendimento do comportamento elétrico destes materiais.

A melhoria na condutividade do grão (também reportada) deve contar com o aumento da concentração e/ou mobilidade das vacâncias de oxigênio. A presença dos íons alcalinos (Na^+ , Li^+) na rede da céria dopada implicaria em um aumento da concentração de vacâncias para balancear a concentração total de dopantes. Uma substituição parcial com estes íons parece possível no caso do Li^+ , menos provável no caso do Na^+ , levando em consideração seus tamanhos (1,18, 0,92 e 0,97 Å para o Na^+ , Li^+ e Ce^{4+} , respectivamente, em coordenação VIII). Ainda assim, a solubilidade até 2% em massa de Na^+ na céria foi considerada a partir da análise de padrões de difração de raios X (XRD) de pós (137). Em contrapartida, por XRD também foi reportada o limite de solubilidade em 7% em mol (~1% em massa), que é praticamente metade do antes reportado (138). A solubilidade do Li^+ é também controversa. Esta possibilidade foi assumida devido a variação dos parâmetros de rede do GDC após diferentes condições de sinterização. No entanto, no caso do SDC, nenhuma mudança foi observada a partir dos padrões de XRD (99).

As condições de eletroneutralidade assumindo que os íons de metais alcalinos são dissolvidos na céria podem ser de maneira simplificada representadas pela notação de Kröger-Vink como:

$$2 [\text{Ca}_{\text{Ce}}''] + 3 [\text{Na}_{\text{Ce}}'''] = 2 [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \quad (\text{I.12})$$

para o Na como dopante adicional na céria dopada com Ca e

$$[\text{RE}_{\text{Ce}}'] + 3 [\text{Li}_{\text{Ce}}'''] = 2 [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \quad (\text{I.13})$$

para o Li como dopante adicional na céria dopada com terras raras (RE = Gd ou Sm)

Apesar da dissolução de Na rede da céria dopada implicar em aumento da concentração de vacâncias de oxigênio, resultados de espectroscopia de impedância mostraram um fraco desempenho elétrico para a céria dopada com 7 at% de Na, com condutividades inferiores em aproximadamente duas ordens de magnitude ao do SDC (138). Considerando o balanço de carga, 7 at% de Na^+ como dopante corresponde a aproximadamente 21 at% de Gd^{3+} ou Sm^{3+} . Portanto, a baixa condutividade face ao SDC deve ser o resultado de uma solubilidade vestigial do Na ou a formação de vacâncias de oxigênio com pouca mobilidade, o que é esperado para dopantes que promovem defeitos fortemente carregados negativamente (Na_{Ce}''') com forte tendência a associar-se com vacâncias de oxigênio positivamente carregadas.

No caso do Li como dopante, a baixa solubilidade não consegue justificar concentrações elevadas de vacâncias de oxigênio. Um impacto negativo na mobilidade das vacâncias deve ser também considerado, já que dopantes menores do que o Ce^{4+} devem originar tensões e deformações locais na rede significativas. Portanto, Li^+ não deve se qualificar como um dopante aceitável em relação ao Ce^{4+} . Assim sendo, não há razão aparente para o aumento da condutividade do grão (até 3x superior, ver Tabela I.2) quando sais com Li são usados como aditivos de sinterização.

Nada foi dito sobre medições de condutividade eletrônica no tipo de materiais agora considerados. O 5CCC4:1 é exceção relativamente a uma ausência de informação geral sobre este tema. Para este material foram relatados resultados de condutividade eletrônica em ar. Para adições de ~40% em volume do carbonato alcalino, a condutividade eletrônica em ar (entre 400 – 800 °C) aumentou discretamente em comparação com o eletrólito puro, muito abaixo da condutividade total do respectivo compósito. O desempenho correspondente em atmosferas redutoras não foi analisado devido a limitações da natureza bifásica deste material (98). Isto significa que neste conjunto de eletrólitos sólidos está por completar o estudo da sua eventual adequação para SOFCs (onde é essencial possuir uma condutividade eletrônica moderada ou baixa) além de se tornar imperioso clarificar os verdadeiros

resultados da introdução de aditivos na condutividade total, no interior do grão e no contorno de grão. Estes temas serão estudados neste trabalho.

3. Eletrólitos compósitos

As misturas de óxidos condutores iônicos de oxigênio (e.g., GDC) com quantidades substanciais de sais (e.g., misturas eutéicas de carbonatos alcalinos) dão origem aos chamados eletrólitos compósitos. Vários aspectos desta classe de eletrólitos têm sido estudados, desde o efeito da natureza e proporção de ambas as fases no compósito (cerâmica e sais), até ao comportamento destes materiais em atmosferas redutoras e oxidantes. Todas estas pesquisas procuraram o esclarecimento do mecanismo de transporte e a identificação dos íons que o realizam. O efeito da natureza dos sais tem incidido essencialmente sobre carbonatos, sendo os mais estudados os de lítio, sódio e potássio, havendo referências na literatura sobre estudos em que estes são utilizados isoladamente, sob a forma de misturas binárias ou mesmo em misturas ternárias (139,140). Apesar do progresso verificado no conhecimento destes materiais, são ainda polêmicas e divergentes algumas das hipóteses formuladas sobre os mecanismos de transporte iônico.

Recentemente foi também proposta a utilização dos eletrólitos compósitos céria-carbonatos como membranas para a separação seletiva de CO_2 (141–144). O princípio de funcionamento destas membranas baseia-se na existência de transporte misto do íon óxido através da céria e do íon carbonato através dos carbonatos alcalinos (141,145). A acrescentar a estes exemplos importa referir a já comprovada capacidade de operar estes compósitos em eletrolisadores de água e mesmo na síntese eletroquímica de amônia (146,147). A combinação de todas estas aplicações constitui prova inequívoca da versatilidade funcional destes materiais, que se pretende explorar e conhecer em maior profundidade neste projeto.

Como já foi referido, a natureza do(s) mecanismo(s) de condução iônica levanta profundas dúvidas. Se parece haver evidência suficiente sobre a existência de condução iônica mista de íons O^{2-} e CO_3^{2-} , foi ainda sugerido o transporte através de prótons. A presença dos prótons poderá decorrer da interação com a atmosfera envolvente, na presença de água ou hidrogênio. Contudo, permanece por esclarecer a contribuição de cada tipo de íon para a condutividade global em diferentes condições de temperatura e de atmosfera. Também se discute a possibilidade da existência de transporte preferencial ao longo da interface céria-carbonato, nomeadamente de H^+ (148,149)

Em geral a literatura tende a negligenciar o transporte catiônico de metais alcalinos (e.g., Na^+ ou Li^+) comparativamente ao íon CO_3^{2-} . Esta análise pode, efetivamente, não ser a mais correta atendendo aos valores de difusividade medidos para cátions e ânions nos

carbonatos alcalinos (os coeficientes de difusão dos cátions são ligeiramente superiores), como foi recentemente referido numa apreciação crítica de informação disponível na literatura (150). Contudo, as energias de ativação da difusão das potenciais espécies transportadoras e os valores referenciados para a condutividade elétrica são muito incoerentes, o que acentua a complexidade do problema.

Uma hipótese também já avançada envolve a consideração de espécies iônicas mais complexas (tipo NaCO_3^- ou $\text{C}_2\text{O}_5^{2-}$), cuja existência tem sido validada em diferentes trabalhos de modelação molecular (151), já suportados em alguns resultados envolvendo técnicas espectroscópicas como o Raman. A tudo isto importa acrescentar a importância da microestrutura do compósito, já que a importância funcional, estabilidade e natureza das espécies presentes nas interfaces entre óxido e sal podem ser substancialmente alteradas por efeito do tamanho de grão do cerâmico, nomeadamente quando na forma de nanopartículas.

A fabricação desses compósitos é frequentemente realizada a partir da mistura por moagem dos pós comerciais dos carbonatos e óxido cerâmico (normalmente GDC ou SDC). O principal desafio desta rota convencional é a baixa temperatura de sinterização limitada pela temperatura de fusão das misturas eutéticas de carbonatos (por exemplo, temperatura de fusão dos carbonatos mistos de Li-Na é de $\approx 500^\circ\text{C}$). As amostras resultantes de sinterizações a baixas temperaturas são geralmente frágeis, devido a falta de coalescência entre as partículas cerâmicas que geralmente ocorre em temperaturas mais elevadas. Essa desvantagem limita o potencial de aplicação em células a combustível de carbonatos fundidos e membranas separadoras de CO_2 . Uma solução simples, mas em duas etapas, é a fabricação desses eletrólitos por um processo de impregnação da fase fundida em uma matriz já estabelecida e que tenha propriedades mecânicas favoráveis para as diversas aplicações.

A literatura reporta algumas formas de se produzir matrizes cerâmicas resistentes. Exemplos referidos incluem fabricação por réplica (152), *gelcasting* (153), sacrifício de orgânicos e inorgânicos (144,154). No entanto, alguns deles requerem um processo complexo de modelação da matriz e temperaturas elevadas de sinterização, o que aumenta o tempo e os custos de preparação. Um método mais amigável de fabricação é a produção da matriz cerâmica utilizando aditivos de sinterização que, mesmo em temperaturas mais baixas, possa promover um forte contato das partículas da matriz cerâmica e porosidade adequada para um pleno processo de infiltração da fase fundida.

A condutividade iônica destes materiais é normalmente muito elevada a temperaturas acima da temperatura eutética dos diferentes sais usados. Em um artigo de revisão relativamente recente, incluindo dezenas de eletrólitos compósitos, encontram-se facilmente

valores na gama de 0,041 a 0,41 S.cm⁻¹ a temperaturas entre 500 – 550 °C para compósitos baseados em céria e mistura eutética de binária ou ternária de carbonatos de sódio, lítio e potássio (155).

Trabalhos voltados para a condutividade eletrônica de eletrólitos compósitos de materiais baseados em céria e sais alcalinos são mais escassos do que aqueles com óxidos de metais de transição. Todos envolvem compósitos com significantes frações de fases secundárias. Como exemplo, a condutividade eletrônica do SDC com 50 % em volume de Li_{0,62}K_{0,38}CO₃ foi de 10⁻⁴ S.cm⁻¹ a 500 – 550 °C, duas a três ordem de magnitude abaixo que a condutividade total (7). Compósitos com céria dopada com Nd e misturas eutéticas de Na₂CO₃ Li₂CO₃ (25 % em massa) apresentaram aumentos significativos nas condutividades total em baixas pressões parciais de oxigênio ($\log(pO_2/atm) < -2,5$ e $\log(pO_2/atm) > -2,5$), a temperaturas abaixo e acima da fusão dos carbonatos (156). Estas tendências podem indicar uma contribuição elevada de condutividades do tipo n e p, respectivamente. A incoerência entre os poucos resultados referidos coloca novamente a necessidade de avaliar estas situações, o que será considerado neste trabalho.

4. Eletrodos

4.1. Catodos

No catodo ocorre a reação de redução do oxigênio da célula. Idealmente os materiais utilizados devem apresentar uma mistura de condutividade iônica e eletrônica. Além disso devem apresentar alta atividade catalítica e ser quimicamente compatíveis com o eletrólito, mas também em termos de coeficiente de expansão térmica. A porosidade do catodo deve ser suficiente para permitir o transporte de oxigênio até as interfaces com o eletrólito, exigência tanto maior quanto menor a condutividade iônica do catodo.

Com relação ao desenvolvimento de materiais de catodo para SOFC, perovskitas contendo cobalto, tais como La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (LSCF), LnBaCo₂O_{5+δ} (Ln = La, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd e Y), Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (BSCF) e BaCo_{0,7}Fe_{0,2}Nb_{0,1}O_{3-δ} (BCFN) têm recebido especial atenção nos últimos anos, principalmente devido a elevada condutividade iônica e eletrônica apresentada por estes compostos na faixa de temperatura entre 600 e 800 °C (157–162). O uso de catodos com muito Co deve ser cuidadosamente ponderado, uma vez que o elevado coeficiente de expansão térmica destes materiais pode provocar fenômenos de degradação durante os ciclos térmicos, com destaque para a delaminação do eletrodo.

Manganitas de lantânio e estrôncio (La,Sr)MnO₃ (LSM) e cobaltitas de lantânio dopadas com estrôncio (La,Sr)CoO₃ (LSC) encontram-se entre as primeiras famílias de catodos testados positivamente para aplicação em SOFCs (163). As últimas também

apresentam resultados promissores em células envolvendo carbonatos fundidos (157,164–169).

A fim de melhorar o desempenho eletroquímico para a reação de redução do O_2 , estes catodos têm sido combinados com soluções sólidas à base de céria dopada com cátions trivalentes como o gadolínio, o samário ou o európio, visando a obtenção de catodos compósitos. A adição de um material condutor de íons O^{2-} ao catodo implica uma extensão dos contornos da interface catodo/eletrólito/atmosfera para todo o volume do catodo, aumentando a eficiência eletroquímica para a redução do O_2 e o desempenho da célula como um todo (159,170,171).

Enquanto o desenvolvimento de catodos para SOFCs se pode considerar pelo menos satisfatório (elevadas condutividades elétricas, boa estabilidade química e compatibilidade de coeficientes de expansão), o desenvolvimento de catodos para células com carbonatos alcalinos fundidos depara com problemas semelhantes aos clássicos das MCFC. Seguindo uma lógica já ensaiada com o objetivo de aumentar a estabilidade de eletrodos clássicos das MCFC como o NiO (catodo), pode-se admitir a introdução de sais como aditivos (normalmente carbonatos de alcalino-terrosos ou óxidos de terras raras), com a finalidade de alterar a natureza ácida ou básica do fundido, ou aproximar o potencial químico de algumas espécies no fundido e nas fases sólidas, diminuindo a tendência para a lixiviação destas das perovskitas ou mesmo degradação profunda desta fase (172). Esta abordagem ainda se encontra por explorar com eletrodos tipo perovskitas.

Desenvolvimentos recentes exploraram também a introdução de uma camada funcional (barreira) de GDC entre eletrodo (tipo perovskita e outros) e carbonatos fundidos (173). Os resultados obtidos podem ser considerados promissores, abrindo a hipótese de recuperação de algumas composições de catodos com maior instabilidade química face aos carbonatos fundidos, já que se inibe o contato direto entre estas fases.

4.2. Anodos

No anodo ocorre a oxidação do combustível. Analogamente com o catodo, o anodo deve ter estabilidade química e coeficiente de expansão térmica similares aos outros componentes da célula. Também deve ter porosidade para permitir o transporte do combustível e produtos da reação.

Os materiais mais usados para anodos são compostos por uma fase metálica e outra cerâmica (cermets). O material de referência para anodos de SOFC são cermets de Ni e YSZ. Este anodo é obtido pela redução do compósito NiO-YSZ. O Ni atua como um catalizador para a oxidação do combustível e oferece ainda fácil transporte eletrônico. A fase cerâmica

oferece estabilidade microestrutural. Além disso a fase cerâmica promove a diminuição da diferença entre o coeficiente médio de expansão térmica do anodo e o do eletrólito (174) .

Em SOFCs, cermetes baseados em Ni-GDC são utilizados como anodos. O uso do GDC aumenta as propriedades elétricas do anodo por ter uma maior condutividade iônica do que YSZ. Estes anodos também têm a vantagem de diminuir a deposição de carbono quando em contato com atmosferas ricas em metano (175). Além disso, os anodos de Ni-GDC favorecem a atividade eletrocatalítica devido ao aumento da extensão dos contornos de tripla fase (CTF) (176). Nestes cermetes, a condução eletrônica encontra caminho pela fase metálica, mas a condutividade do tipo n da céria dopada, em atmosferas redutoras, aumenta o transporte eletrônico e o desempenho do eletrodo.

No geral a atividade catalítica dos anodos depende da sua composição e microestrutura. Esta última é principalmente estabelecida pelos materiais de partida e a técnica de produção utilizada (177,178). O desenvolvimento microestrutural do Ni-GDC é um dos desafios mais estudados para aumentar a performance eletroquímica das SOFCs suportadas no anodo (179,180). Pelo ponto de vista microestrutural, já está bem correlacionado o aperfeiçoamento no desempenho dos anodos com o aumento das CTFs, onde o eletrólito, eletrodo e o combustível estão em contato mútuo (181–183). Esforços para melhorar o desempenho eletroquímico do Ni-GDC incluem a manipulação dos materiais de produção do compósito cerâmico NiO-GDC. O ajuste da morfologia dos pós, do tamanho das partículas e da distribuição de fases destes compósitos pode influenciar as propriedades gerais dos cermetes Ni-GDC. O método tradicional de fabricação destes compósitos consiste na mistura mecânica dos pós comerciais de cada óxido. Uma alternativa para superar estes problemas está na síntese química de nanocompósitos de NiO-GDC com distribuição química uniforme e tamanhos de partículas análogos em ambas as fases (179,184).

A produção de compósitos NiO-GDC a partir da síntese *one step* (síntese em uma etapa) é relativamente recente e as propriedades elétricas de nanocompósitos cerâmicos como promissores precursores de cermetes Ni-GDC já foram experimentalmente apresentadas (185,186). Sabendo-se que as propriedades finais dos anodos são fortemente dependentes dos precursores, a investigação de sua microestrutura e propriedades elétricas antes da redução do NiO é de grande interesse.

O uso da técnica de espectroscopia de impedância (EI) para estudar compósitos precursores de anodo pode ser encontrado facilmente na literatura (185,187,188). O desempenho eletroquímico de compósitos a base de um condutor iônico e uma fase dispersa bloqueante de íons também já foi vastamente investigado por EI (189,190). Em adição a isso, a sensibilidade da resposta elétrica desta técnica a composição das fases puramente iônicas

(YSZ e GDC) e o NiO (que é um semicondutor do tipo p) também já foram estudadas (187,191). No entanto, há uma lacuna em relação a trabalhos envolvendo a inspeção das propriedades elétricas dos compósitos de NiO-GDC em relação ao efeito bloqueante das fases presente neste precursor e uma respectiva separação de contribuições condutivas. Trabalhos sobre esse tema podem contribuir para compreensão do desempenho elétrico dos anodos em relação a microestrutura resultante de pós comerciais (192).

5. Objetivo e metodologia do trabalho

Este projeto elegeu como objetivo central a síntese e avaliação de eletrólitos cerâmicos convencionais à base de céria (com aditivos de sinterização) e de eletrólitos compósitos (com sais), tendo por fim a sua aplicação em células a combustível (admitindo-se o uso dos últimos em membranas de separação de CO₂ como aplicação secundária). Pretendeu-se contribuir deste modo para o esclarecimento de múltiplas informações contraditórias na literatura sobre o papel destes sais na condutividade destes eletrólitos. Para atingir este resultado explorou-se o efeito de variações composicionais (e.g., proporções cerâmico/sal) e condições de processamento em termos de desenvolvimento microestrutural (e.g., densificação), e comportamento elétrico (e.g., condutividade do grão, do contorno de grão, condutividade eletrônica tipo p e n).

Como complemento pretendeu-se ainda fazer algum trabalho exploratório sobre anodos e catodos, com o objetivo de fornecer uma visão mais abrangente sobre a temática das células a combustível.

Perante o grande número de materiais e situações potencialmente em análise usaram-se como referência:

a) Eletrólitos à base de GDC sem e com sais fundidos (principalmente misturas eutéticas de carbonatos de sódio e lítio), obtidos por rota química ou via cerâmica convencional, cobrindo uma vasta gama de composições (desde aditivo de sinterização até compósito óxido+sal) e características microestruturais.

b) Precursores de anodos (compósitos NiO-GDC) obtidos por via química ou via cerâmica convencional.

c) Catodos comerciais para SOFCs, incluindo LSM, LSC e LSCF (perovskitas tipo ABO₃, em que A é o La ou Sr e B é Mn, Co ou Fe) (o desenvolvimento do trabalho sobre catodos ficou comprometido por limitações de tempo, sendo somente apresentados alguns resultados representativos no Anexo C desta tese).

No conjunto dos ensaios de caracterização elétrica será dada especial importância à espectroscopia de impedância e à técnica de polarização de Hebb-Wagner. Procurou-se validar a utilização de ambas as técnicas em diferentes situações de interesse prático que se desviam dos modelos mais simples de comportamento ou análises de resultados.

REFERÊNCIAS

1. Kharton V V, Marques FMB, Atkinson A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics : a brief review. *Solid State Ionics*. 2004;174:135–49.
2. Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Electrolytes for solid oxide fuel cells. *WIREs Energy Env*. 2013;2:52–72.
3. Hui S, Roller J, Yick S, Zhang X, Decès-Petit C, Xie Y, Maric R, Ghosh D. A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes. *J Power Sources*. 2007;172:493–502.
4. Laurencin J, Lefebvre-Joud F, Delette G. Impact of cell design and operating conditions on the performances of SOFC fuelled with methane. *J Power Sources*. 2008;177:355–68.
5. Zhu B. Functional ceria-salt-composite materials for advanced ITSOFC applications. *J Power Sources*. 2003;114:1–9.
6. Zhu B, Liu X, Zhou P, Yang X, Zhu Z, Zhu W. Innovative solid carbonate-ceria composite electrolyte fuel cells. *Electrochem Commun*. 2001;3:566–71.
7. Zhu W, Xia C, Ding D, Shi X, Meng G. Electrical properties of ceria-carbonate composite electrolytes. *Mater Res Bull*. 2006;41:2057–64.
8. Ferreira AS V, Saradha T, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Compositional and microstructural effects in composite electrolytes for fuel cells. *Int J Energy Res*. 2011;35:135–47.
9. Lapa CM, Figueiredo FMHLR, de Souza DPF, Song L, Zhu B, Marques FMB. Synthesis and characterization of composite electrolytes based on samaria-doped ceria and Na/Li carbonates. *Int J Hydrogen Energy*. 2010;35(7):2953–7.
10. Ferreira AS V, Soares MC, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Intrinsic and extrinsic compositional effects in ceria/carbonate composite electrolytes for fuel cells. *Int J Hydrogen Energy*. 2011;36:3704–11.
11. Li S, Wang X, Zhu B. Novel ceramic fuel cell using non-ceria-based composites as electrolyte. *Electrochem Commun* 9. 2007;9:2863–2866.
12. Steele BCH, Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*. 2001;414:345–52.
13. Goodenough JB, Manthiram A, Paranthaman M, Zhen YS. Oxide ion electrolytes. *Mater Sci Eng B*. 1992;12(4):357–64.

14. Haile SM. Fuel cell materials and components. *Acta Mater.* 2003;51(19):5981–6000.
15. Scott HG. Phase relationships in the zirconia-yttria system. *J Mater Sci.* 1975;10(9):1527–35.
16. Takahashi T, Iwahara H, Arao T. High oxide ion conduction in sintered oxides of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$. *J Appl Electrochem.* 1975;5:187–95.
17. Sammes NM, Tompsett GA, Näfe H, Aldinger F. Bismuth based oxide electrolytes - Structure and ionic conductivity. *J Eur Ceram Soc.* 1999;19(10):1801–26.
18. Takahashi T, Iwahara H. High oxide ion conduction in sintered oxides of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$. *J Appl Electrochem.* 1973;3(1):65–72.
19. Takahashi T, Iwahara H, Arao T. High oxide ion conduction in sintered oxides of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$. *J Appl Electrochem.* 1975;5(3):187–95.
20. Abrahams I, Krok F. Defect chemistry of the BIMEVOXes. *J Mater Chem.* 2002;12(12):3351–62.
21. Abraham F, Debreuille-Gresse MF, Mairesse G, Nowogrocki G. Phase transitions and ionic conductivity in $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ an oxide with a layered structure. *Solid State Ionics.* 1988;28–30(1):529–32.
22. Shkerin SN, Bronin DI, Kovyazina SA, Gorelov VP, Kuzmin A V., Martemyanova ZS, Beresnev SM. Structure and phase transitions of $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_{3-\alpha}$ solid electrolyte. *Solid State Ionics.* 2004;171(1–2):129–34.
23. Thangadurai V, Shukla AK, Gopalakrishnan J. $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{2.85}$: a new oxide ion conductor. *Chem Commun.* 1998;2647–8.
24. Thangadurai V, Weppner W. Studies on electrical properties of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.80}$ (LSGM) and LSGM- $\text{SrSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.8, 0.9$) composites and their chemical reactivity. *Electrochim Acta.* 2005;50(9):1871–7.
25. Huang K, Goodenough JB. Wet chemical synthesis of Sr- and Mg-doped LaGaO_3 , a perovskite-type oxide-ion conductor. *J Solid State Chem.* 1998;136(2):274–83.
26. Huang P, Petric A. Superior oxygen ion conductivity of lanthanum gallate. *J Electrochem Soc.* 1996;143(5):1644–8.
27. Ishihara T, Matsuda H, Takita Y. Effects of rare earth cations doped for La site on the oxide ionic conductivity of LaGaO_3 -based perovskite type oxide. *Solid State Ionics.* 1995;79(C):147–51.

28. Ishihara T, Matsuda H, Takita Y. Doped LaGaO₃ perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor. *J Am Chem Soc.* 1994;116:3801–3.
29. Tao S, Irvine JTS, Kilner JA. An efficient solid oxide fuel cell based upon single-phase perovskites. *Adv Mater.* 2005;17(14):1734–7.
30. Yan JW, Lu ZG, Jiang Y, Dong YL, Yu CY, Li WZ. Fabrication and testing of a doped lanthanum gallate electrolyte Thin-Film Solid Oxide Fuel Cell. *J Electrochem Soc.* 2002;149(9):A1132.
31. Bi Z, Dong Y, Cheng M, Yi B. Behavior of lanthanum-doped ceria and Sr-, Mg-doped LaGaO₃ electrolytes in an anode-supported solid oxide fuel cell with a La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ cathode. *J Power Sources.* 2006;161(1):34–9.
32. Xu S, Lin X, Ge B, Ai D, Ma J, Peng Z. Microstructure and electrical conductivity of La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} composite electrolytes for SOFCs. *Int J Appl Ceram Technol.* 2019;16(1):108–18.
33. Li B, Liu S, Liu X, Hao G, Wang H, Su W. Study on GDC-LSGM composite electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Int J Hydrogen Energy.* 2013;38(26):11392–7.
34. Nakayama S, Aono H, Sadaoka Y. Ionic Conductivity of Ln₁₀(SiO₄)₆O₃ (Ln = La, Nd, Sm, Gd and Dy). *Chem Lett.* 1995;24(6):431–2.
35. Sansom JEH, Richings D, Slater PR. Powder neutron diffraction study of the oxide-ion-conducting apatite-type phases, La_{9.33}Si₆O₂₆ and La₈Sr₂Si₆O₂₆. *Solid State Ionics.* 2001;139(3–4):205–10.
36. León-Reina L, Losilla ER, Martínez-Lara M, Bruque S, Aranda MAG. Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes. *J Mater Chem.* 2004;14(7):1142–9.
37. Tolchard JR, Islam MS, Slater PR. Defect chemistry and oxygen ion migration in the apatite-type materials La_{9.33}Si₆O₂₆ and La₈Sr₂Si₆O₂₆. *J Mater Chem.* 2003;13(8):1956–61.
38. Nakayama S, Sakamoto M. Electrical properties of new type high oxide ionic conductor RE₁₀Si₆O₂₇ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy). *J Eur Ceram Soc.* 1998;18(10):1413–8.
39. Tao S, Irvine JTS. Preparation and characterisation of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process. *Mater Res Bull.* 2001;36(7–8):1245–58.
40. Lacorre P, Goutenoire É, Bohnke O, Retoux R, Laligant Y. Designing fast oxide-ion conductors. *Nature.* 2000;404:9–11.

-
41. Goutenoire F, Isnard O, Retoux R, Lacorre P. Crystal Structure of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, a New Fast Oxide-Ion Conductor. *Chem Mater*. 2013;58(6):830–5.
 42. Tarancón A, Norby T, Dezanneau G, Morata A, Peiró F, Morante JR. Conductivity dependence on oxygen partial pressure and oxide-ion transport numbers determination for $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. *Electrochem Solid-State Lett*. 2004;7(10):A373.
 43. Kuang X, Green MA, Niu H, Zajdel P, Dickinson C, Claridge JB, Jantsky L, Rosseinsky MJ. Interstitial oxide ion conductivity in the layered tetrahedral network melilite structure. *Nat Mater*. 2008;7(6):498–504.
 44. Boysen H, Lerch M, Stys A, Senyshyn A. Structure and oxygen mobility in mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$): A high-temperature neutron powder diffraction study. *Acta Crystallogr Sect B Struct Sci*. 2007;63(5):675–82.
 45. Bloom Energy [Internet]. Available from: <https://www.bloomenergy.com/how-fuel-cells-work>
 46. Hart D, Lehner F, Rose R, Lewis J, Klippenstein M. The fuel cell industry review 2017. 2015;1–52. Available from: <http://www.fuelcellindustryreview.com/FCIRarchive.html>
 47. Kröger FA, Vink HJ. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. *Solid State Phys - Adv Res Appl*. 1956;3(C):307–435.
 48. Guo X, Waser R. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria. *Prog Mater Sci*. 2006;51:151–210.
 49. Zhu T, Lin Y, Yang Z, Su D, Ma S, Han M, Chen F. Evaluation of Li_2O as an efficient sintering aid for gadolinia-doped ceria electrolyte for solid oxide fuel cells. *J Power Sources*. 2014;261:255–63.
 50. Lin Y, Fang S, Su D, Brinkman KS, Chen F. Enhancing grain boundary ionic conductivity in mixed ionic-electronic conductors. *Nat Commun*. 2015;6:1–9.
 51. Cho P-S, Lee SB, Cho YH, Kim D-Y, Park H-M, Lee J-H. Effect of CaO concentration on enhancement of grain-boundary conduction in gadolinia-doped ceria. *J Power Sources*. 2008;183:518–23.
 52. Zhang TS, Ma J, Kong LB, Chan SH, Hing P, Kilner JA. Iron oxide as an effective sintering aid and a grain boundary scavenger for ceria-based electrolytes. *Solid State Ionics*. 2004;203–7.
 53. Lane JA, Neff JL, Christie GM. Mitigation of the deleterious effect of silicon species on the conductivity of ceria electrolytes. *Solid State Ionics*. 2006;177:1911–1915.

-
54. Feighery AJ, Irvine JTS. Effect of alumina additions upon electrical properties of 8 mol.% yttria-stabilised zirconia. *Solid State Ionics*. 1999;121:209–16.
 55. Yuzaki A. Effects of alumina dispersion on ionic conduction of toughened zirconia base composite. *Solid State Ionics*. 1999;116(1–2):47–51.
 56. Guo X, Tang CQ, Yuan RZ. Grain boundary ionic conduction in zirconia-based solid electrolyte with alumina addition. *J Eur Ceram Soc*. 1995;15(1):25–32.
 57. Steele B. Appraisal of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C. *Solid State Ionics*. 2000;129:95–100.
 58. Hofmann H, Michel B, Orliukas A, Kostorz G, Schwander P, Sasaki K, Gauckler L, Heinrich H, Schwander P, Kostorz G, Hofmann H, Frei O. Effect of intergranular glass films on the electrical conductivity of 3Y-TZP. *J Mater Res*. 2007;9(5):1228–40.
 59. Zhang T, Zeng Z, Huang H, Hing P, Kilner J. Effect of alumina addition on the electrical and mechanical. *Mater Lett*. 2002;57:124–9.
 60. Arabacı A, Öksüzömer MF. Preparation and characterization of 10mol% Gd doped CeO_2 (GDC) electrolyte for SOFC applications. *Ceram Int*. 2012;38(8):6509–15.
 61. Dikmen S, Shuk P, Greenblatt M, Gocmez H. Synthesis and structure of $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$ solid solutions for minor actinides immobilization. *Solid State Sci*. 2002;4:585–590.
 62. Fuentes RO, Baker RT. Synthesis and properties of gadolinium-doped ceria solid solutions for IT-SOFC electrolytes. *Int J Hydrogen Energy*. 2008;33(13):3480–4.
 63. Jud E, Gauckler LJ. The effect of cobalt oxide addition on the conductivity of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$. *J Electroceramics*. 2005;15:159–66.
 64. Herring C. Effect of change of scale on sintering phenomena. *J Appl Phys*. 1950;21(4):301–3.
 65. German RM, Suri P, Seong A, Park J, German RM. Review: liquid phase sintering. *J Mater Sci*. 2009;44:1–39.
 66. Jason Dale Nicholas. Low temperature constrained sintering of cerium gadolinium oxide films for solid oxide fuel cell applications. PhD Thesis, University of California; 2007.
 67. Kleinlogel CM, Gauckler LJ. Mixed electronic-ionic conductivity of cobalt doped cerium gadolinium oxide. *J Electroceramics*. 2000;5(3):231–43.
 68. Kleinlogel C, Gauckler LJ. Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions. *Solid State Ionics*. 2000;135:567–73.

-
69. Pikalova EY, Demina AN, Demin AK, Murashkina AA, Sopernikov VE, Esina NO. Effect of doping with Co_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , and M_2O_3 on the properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. *Inorg Mater.* 2007;43(7):830–837.
70. Ayawanna J, Wattanasiriwech D, Wattanasiriwech S, Aungkavattana P. Effects of cobalt metal addition on sintering and ionic conductivity of Sm(Y)-doped ceria solid electrolyte for SOFC. *Solid State Ionics.* 2009;180:1388–1394.
71. Huang J, Gao Z, Mao Z. Effects of salt composition on the electrical properties of samaria-doped ceria/carbonate composite electrolytes for low-temperature SOFCs. *Int J Hydrogen Energy.* 2010;35(9):4270–5.
72. Ge L, Li S, Zheng Y, Zhou M, Chen H, Guo L. Effect of zinc oxide doping on the grain boundary conductivity of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ceramics (Ln = Y, Sm, Gd). *J Power Sources.* 2011;196:6131–7.
73. Xu D, Liu X, Xu S, Yan D, Pei L, Zhu C, Wang D, Su W. Fabrication and performance of $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{1.925}$ - Fe_2O_3 electrolytes in IT-SOFCs. *Solid State Ionics.* 2011;192:510–514.
74. Villas-Boas LA, Figueiredo FMHLR, Souza DPF, Marques FMB. Zn as sintering aid for ceria-based electrolytes. *Solid State Ionics.* 2014;262:522–5.
75. Arunkumar P, Preethi S, Suresh Babu K. Role of iron addition on grain boundary conductivity of pure and samarium doped cerium oxide. *RSC Adv.* 2014;4(84):44367–76.
76. Avila-Paredes HJ, Kim S. The effect of segregated transition metal ions on the grain boundary resistivity of gadolinium doped ceria: Alteration of the space charge potential. *Solid State Ionics.* 2006;177:3075–80.
77. Taub S, Neuhaus K, Wiemhöfer H-D, Ni N, Kilner JA, Atkinson A. The effects of Co and Cr on the electrical conductivity of cerium gadolinium oxide. *Solid State Ionics.* 2015;282:54–62.
78. Fagg DP, Kharton V V, Frade JR. P-type electronic transport in $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$: the effect of transition metal oxide sintering aids. *J Electroceramics.* 2002;9(3):199–207.
79. Zhang TS, Kong LB, Zeng ZQ, Huang HT, Hing P, Xia ZT, Kilner JA. Sintering behavior and ionic conductivity of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ with a small amount of MnO_2 doping. *J Solid State Electrochem.* 2003;7(6):348–54.
80. Zhang TS, Ma J, Kong LB, Hing P, Leng YJ, Chan SH, Kilner JA. Sinterability and ionic conductivity of coprecipitated $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ powders treated via a high-energy ball-milling process. *J Power Sources.* 2003;124(1):26–33.
-

81. Lee J-S, Choi K-H, Ryu B-K, Shin B-C, Kim I-S. Effects of alumina additions on sintering behavior of gadolinia-doped ceria. *Ceram Int.* 2004;30(5):807–12.
82. Xu D, Li K, Zhou Y, Gao Y, Yan D, Xu S. The effect of NiO addition on the grain boundary behavior and electrochemical performance of Gd-doped ceria solid electrolyte under different sintering conditions. *J Eur Ceram Soc.* 2017;37(1):419–25.
83. Zheng Y, Zhou M, Ge L, Li S, Chen H, Guo L. Effect of Fe₂O₃ on Sm-doped ceria system solid electrolyte for IT-SOFCs. *J Alloys Compd.* 2010;509:546–50.
84. Zhang TS, Ma J, Kong LB, Zeng ZQ, Hing P, Kilner JA. Final-stage sintering behavior of Fe-doped CeO₂. *Mater Sci Eng B.* 2003;103(2):177–83.
85. Ge L, Li R, He S, Chen H, Guo L. Effect of titania concentration on the grain boundary conductivity of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} electrolyte. *Int J Hydrogen Energy.* 2012;37:16123–9.
86. Zajac W, Suescun L, Swierczek K, Molenda J. Structural and electrical properties of grain boundaries in Ce solid electrolyte modified by addition of transition metal ions. *J Power Sources.* 2009;194:2–9.
87. Kleinlogel C, Gauckler LJ. Sintering of Nanocrystalline CeO₂ Ceramics. *Adv Mater.* 2001;13(14):1081–5.
88. Kleinlogel C, Gauckler L. Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions. *Solid State Ionics.* 2000;135(1–4):567–73.
89. Pérez-Coll D, Núñez P, Abrantes JCC, Fagg DP, Kharton VV, Frade JR. Effects of firing conditions and addition of Co on bulk and grain boundary properties of CGO. *Solid State Ionics.* 2005;176(37–38):2799–805.
90. Neuhaus K, Dolle R, Wiemhöfer H-D. Assessment of the effect of transition metal oxide addition on the conductivity of commercial Gd-doped ceria. *J Electrochem Soc.* 2018;165(7):F533–42.
91. Neuhaus K, Baumann S, Dolle R, Wiemhöfer H-D. Effect of MnO₂ concentration on the conductivity of Ce_{0.9}Gd_{0.1}Mn_xO_{2-δ}. *Crystals.* 2018;8(1):40.
92. Lübke S, Wiemhöfer H-D. Electronic conductivity of Gd-doped ceria with additional Pr-doping. *Solid State Ionics.* 1999;117(3–4):229–43.
93. Kharton VV, Viskup A., Figueiredo FMHLR., Naumovich E., Shaulo A., Marques FMB. Electrochemical properties of Pr-doped Ce(Gd)O_{2-δ}. *Mater Lett.* 2002;53(3):160–4.

-
94. Zhang X, Decès-Petit C, Yick S, Robertson M, Kesler O, Maric R, Ghosh D. A study on sintering aids for $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ electrolyte. *J Power Sources*. 2006;162:480–5.
 95. Bi H, Liu X, Zhu L, Sun J, Yu S, Yu H, Pei L. Effect of MgO addition and grain size on the electrical properties of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ electrolyte for IT-SOFCs. *Int J Hydrogen Energy*. 2017;42(16):11735–44.
 96. Suresh B, Roy J. The effect of strontium doping on densification and electrical properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ electrolyte for IT-SOFC application. *Ionics*. 2012;18:291–7.
 97. Nicholas JD, De Jonghe LC. Prediction and evaluation of sintering aids for Cerium Gadolinium Oxide. *Solid State Ionics*. 2007;178:1187–94.
 98. Maheshwari A, Wiemhöfer H. Augmentation of grain boundary conductivity in Ca^{2+} doped ceria-carbonate-composite. *Acta Mater*. 2016;103:361–9.
 99. Li S, Xian C, Yang K, Sun C, Wang Z, Chen L. Feasibility and mechanism of lithium oxide as sintering aid for $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_5$ electrolyte. *J Power Sources*. 2012;205:57–62.
 100. Guo X. Solute Segregations at the space-charge layers of stabilized zirconia: an opportunity for ameliorating conductivity. *J Eur Ceram Soc*. 1996;16(5):575–8.
 101. Maheshwari A, Wiemhöfer H-D. Optimized mixed ionic-electronic conductivity in two-phase ceria-zirconia composite with cobalt oxide and Na_2CO_3 as suitable additives. *J Mater Chem A*. 2016;4:4323–620.
 102. Rahmawati F, Fajriati W, Heraldly E, Syarif DG. Oxygen ion-conductivity and chemical stability of ceria based-electrolyte in composite with sodium carbonate as electrolyte for direct biodiesel-fuel cells. *Procedia Chem*. 2015;14:164–70.
 103. Lide DR. “Physical constants of inorganic compounds” in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Internet V. Journal of the American Chemical Society. Boca Raton, FL: CRC Press; 2005. 2661 p.
 104. Duran P, Gonzalez M, Moure C, Jurado JR, Pascual C. A new tentative phase equilibrium diagram for the $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ system in air. *J Mater Sci*. 1990;25:5001–6.
 105. Zha S, Xia C, Meng G. Effect of Gd (Sm) doping on properties of ceria electrolyte for solid oxide fuel cells. *J Power Sources*. 2003;115(1):44–8.
 106. Ortman MS, Larsen EM. Preparation, Characterization, and Melting Point. *J Am Ceram Soc*. 1983;66(9):645–8.

-
107. Nakamura Y, Harashima K, Hukuda Y, Tokumitsu N, Yamamoto S. Decomposition of Sodium Carbonate Heating and Carbon-Reduction. *Tetsu-to-Hagane*. 1980;66(14):2023–31.
108. Kim JW, Lee HG. Thermal and carbothermic decomposition of Na_2CO_3 and Li_2CO_3 . *Metall Mater Trans B*. 2001;32(1):17–24.
109. Yurkinskii VP, Firsova EG, Proskura SA. Thermal dissociation of sodium hydroxide upon evacuation. *Russ J Appl Chem*. 2005;78(3):360–2.
110. Sweeney M. Thermal stabilities of isoelectronic, isostructural nitrates, carbonates and borates. *Thermochim Acta*. 1975;11(4):409–24.
111. Ruiz ML, Lick ID, Ponzi MI, Castellón ER, Jiménez-López A, Ponzi EN. Thermal decomposition of supported lithium nitrate catalysts. *Thermochim Acta*. 2010;499(1–2):21–6.
112. Kaplan V, Wachtel E, Lubomirsky I. Conditions of stability for $(\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{O})$ melts in air. *J Chem Thermodyn*. 2011;43(11):1623–7.
113. Kudo H. The rates of thermal decomposition of LiOH(s) , LiOD(s) and LiOT(s) . *J Nucl Mater*. 1979;87(1):185–8.
114. Weber G, Sciora E, Guichard J, Bouyer F, Bezverkhyy I, Marcos Salazar J, Dirand C, Bernard F, Lecoq H, Besnard R, Bellat J.-P. Investigation of hydrolysis of lithium oxide by thermogravimetry, calorimetry and in situ FTIR spectroscopy. *J Therm Anal Calorim*. 2018;132(2):1055–64.
115. Xing W, Peters T, Fontaine ML, Evans A, Henriksen PP, Norby T, Bredesen R. Steam-promoted CO_2 flux in dual-phase CO_2 separation membranes. *J Memb Sci*. 2015;482:115–9.
116. Janz GJ, Tomkins RPT. Molten Salts: Volume 5, Part 2. Additional single and multi component salt systems. electrical conductance, density, viscosity and surface tension data. *J Phys Chem Ref Data*. 1983;12(3):591–815.
117. Chang Z, Chen Z, Wu F, Tang H, Zhu Z, Yuan XZ, Wang H. Synthesis and properties of high tap-density cathode material for lithium ion battery by the eutectic molten-salt method. *Solid State Ionics*. 2008;179(39):2274–7.
118. Han CH, Hong YS, Kang EJ, Shin JS, Kim K. Synthesis and electrochemical properties of $\text{HT-LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ prepared by molten salt synthesis method using 0.59LiNO_3 - 0.41LiOH system. *Korean J Chem Eng*. 2001;18(5):765–9.
119. Rondão AIB, Martins NCT, Patrício SG, Marques FMB. Ionic transport in (nano)composites for fuel cells. *Int J Hydrogen Energy*. 2016;41(18):7666–75.
-

-
120. Martins NCT, Rajesh S, Marques FMB. Synthesis and electrochemical assessment of $\text{Ce}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ ceramics and derived composite electrolytes. *Mater Res Bull.* 2015;70:449–55.
121. Loureiro FJA, Rajesh S, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Stability of metal oxides against Li/Na carbonates in composite electrolytes. *RSC Adv.* 2014;4(104):59943–52.
122. Rondão AIB, Patrício SG, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Impact of ceramic matrix functionality on composite electrolytes performance. *Electrochim Acta.* 2013;109:701–9.
123. Rondão AIB, Patrício SG, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Composite electrolytes for fuel cells: Long-term stability under variable atmosphere. *Int J Hydrogen Energy.* 2014;39(10):5460–9.
124. Soares CMC, Patrício SG, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Relevance of the ceramic content on dual oxide and carbonate-ion transport in composite membranes. *Int J Hydrogen Energy.* 2014;39:5424–32.
125. Rajesh S, Macedo DA, Nascimento RM, Souza GL, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. One-step synthesis of composite electrolytes of Eu-doped ceria and alkali metal carbonates. *Int J Hydrogen Energy.* 2013;38(36):16539–45.
126. Rondão AIB, Patrício SG, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Role of gas-phase composition on the performance of ceria-based composite electrolytes. *Int J Hydrogen Energy.* 2013;38(14):5497–506.
127. Saradha T, Ferreira a. S, Patrício SG, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Performance of homogeneous and layered ceria/carbonate composite electrolytes. *Int J Hydrogen Energy.* 2012;37:7235–41.
128. Guth U, Babwisch F, Wulff H, Möbius H-H. Electrical conductivity and crystal structure of pure and SrCO_3 -doped Na_2CO_3 . *Cryst Res Technol.* 1987;22(1):141–5.
129. Yamashita K, Ramanujachary K V, Greenblatt M. Hydrothermal synthesis and low temperature conduction properties of substituted ceria ceramics. *Solid State Ionics.* 1995;81:53–60.
130. Cerisier P, Roux F. A study of the electrical conductivity and transition points of potassium carbonate. *Solid State Commun.* 1978;26(10):661–3.
131. Skobelev I, Uvarov N, Hairetdinov E. Composite solid electrolytes $\text{MeNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Me = Li, Na, K). *Solid State Ionics.* 1996;88:86–9.
132. Mizusaki J, Tagawa H, Saito K, Uchida K, Tezuka M. Lithium carbonate as a solid electrolyte. *Solid State Ionics.* 1992;53–56(2):791–7.
-

133. Dissanayake MAKL, Mellander B-E. Phase diagram and electrical conductivity of the Li_2SO_4 - Li_2OC_3 system. *Solid State Ionics*. 1986;21:279–85.
134. Alexander MH. Semiempirical potential surfaces and dynamical considerations for collisions between alkali metals and molecular oxygen: $\text{Li}+\text{O}_2$ and $\text{Na}+\text{O}_2$. *J Chem Phys*. 1978;69(8):3502–17.
135. McEwan MJ, Phillips LF. Dissociation energy of NaO_2 . *Trans Faraday Soc*. 1966;62:1717–1720.
136. Janz GJ, Bansa NP. Molten salts data: diffusion coefficients in single and multi-component salt systems. *J Phys Chem Ref Data*. 1982;11(3):506–693.
137. Ang ML, Oemar U, Saw ET, Mo L, Kathiraser Y, Chia BH, Kawi S. Highly active $\text{Ni}/\text{xNa}/\text{CeO}_2$ catalyst for the water–gas shift reaction: effect of sodium on methane suppression. *ACS Catal*. 2014;4(9):3237–48.
138. Pearce MC, Thangadurai V. Electrical transport properties of aliovalent cation-doped CeO_2 . *Asia-Pacific J Chem Eng*. 2009;4:33–44.
139. Zhu B. Proton and oxygen ion-mixed-conducting ceramic composites and fuel cells. *Solid State Ionics*. 2001;145:371–80.
140. Fu QX, Zhang W, Peng RR, Peng DK, Meng GY, Zhu B. Doped ceria-chloride composite electrolyte for intermediate temperature ceramic membrane fuel cells. *Mater Lett*. 2000;53:2002–186.
141. Anderson M, Lin YS. Carbonate-ceramic dual-phase membrane for carbon dioxide separation. *J Memb Sci*. 2010;357:122–9.
142. Li Y, Rui Z, Xia C, Anderson M, Lin YS. Performance of ionic-conducting ceramic/carbonate composite material as solid oxide fuel cell electrolyte and CO_2 permeation membrane. *Catal Today*. 2009;148:303–309.
143. Wade JL, Lee C, West AC, Lackner KS. Composite electrolyte membranes for high temperature CO_2 separation. *J Memb Sci*. 2010;369:20–9.
144. Patrício SG, Papaioannou E, Zhang G, Metcalfe IS, Marques FMB. High performance composite CO_2 separation membranes. *J Memb Sci*. 2014;471:211–8.
145. Näfe H. Electrochemical CO_2 separation through an alkali-carbonate-based membrane. *ECS J Solid State Sci Technol*. 2014;3(3):N23–9.

-
146. Zhu B, Albinsson I, Andersson C, Borsand K, Nilsson M, Mellander B-E. Electrolysis studies based on ceria-based composites. *Electrochem Commun.* 2006;8:495–498.
147. Amar IA, Petit CTG, Zhang L, Lan R, Skabara PJ, Tao S. Electrochemical synthesis of ammonia based on doped-ceria-carbonate composite electrolyte and perovskite cathode. *Solid State Ionics.* 2011;201:94–100.
148. Fan L, He C, Zhu B. Role of carbonate phase in ceria – carbonate composite for low temperature solid oxide fuel cells : A review. *Int J Energy Res.* 2016. DOI: 10.1002/er
149. Huang J, Mao Z, Liu Z, Wang C. Performance of fuel cells with proton-conducting ceria-based composite electrolyte and nickel-based electrodes. *J Power Sources.* 2008;175:238–43.
150. Nafe H. Conductivity of alkali carbonates, carbonate-based composite electrolytes and IT-SOFC. *ECS J Solid State Sci Technol.* 2013;3(2):N7–14.
151. Carper WR, Wahlbeck PG, Griffiths TR. DFT Models of molecular species in carbonate molten salts. *J Phys Chem B.* 2012;116:5559–5567.
152. Innocentini MDM, Sepulveda P, Salvini VR, Pandolfelli VC. Permeability and structure of cellular ceramics: a comparison between two preparation techniques. *J Am Ceram Soc.* 1998;81(12):3349–3352.
153. Netz DJA, Sepulveda P, Pandolfelli VC, Spadaro ACC, Alencastre JB, Bentley MVLB, Marchetti JM. Potential use of gelcasting hydroxyapatite porous ceramic as an implantable drug delivery system. *Int J Pharm.* 2001;213:117–25.
154. Zhang L, Li X, Wang S, Romito KG, Huang K. High conductivity mixed oxide-ion and carbonate-ion conductors supported by a prefabricated porous solid-oxide matrix. *Electrochem Commun.* 2011;13(6):554–7.
155. Patakangas J, Ma Y, Jing Y, Lund P. Review and analysis of characterization methods and ionic conductivities for low-temperature solid oxide fuel cells (LT-SOFC). *J Power Sources.* 2014;263:315–31.
156. Kim J, Lee T, Park K, Seo Y, Buem K, Song S, Park B, Park J. Electrochemical properties of dual phase neodymium-doped ceria alkali carbonate composite electrolytes in intermediate temperature. *J Power Sources.* 2015;275:563–72.
157. Leng Y, Hwa Chan S, Liu Q. Development of LSCF-GDC composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells with thin film GDC electrolyte. *Int J Hydrogen Energy.* 2008;33:3808 – 3817.
-

-
158. Zhang L, Lan R, Cowin PI, Tao S. Fabrication of solid oxide fuel cell based on doped ceria electrolyte by one-step sintering at 800 °C. *Solid State Ionics*. 2011;203:47–51.
159. Fu C, Sun K, Zhang N, Chen X, Zhou D. Electrochemical characteristics of LSCF-SDC composite cathode for intermediate temperature SOFC. *Electrochim Acta*. 2007;52:4589–94.
160. Setevich CF, Mogni L V, Caneiro A, Prado FD. Optimum cathode configuration for IT-SOFC using $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$. *Int J Hydrogen Energy*. 2012;37:14895–901.
161. Chen C-H, Chang C-L, Hwang B-H. Electrochemical and microstructure characteristics of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) cathodes prepared by citrate precursor method for SOFCs. *Mater Chem Phys*. 2009;115:478–82.
162. Yang Z, Yang C, Xiong B, Han M, Chen F. $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ as cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J Power Sources*. 2011;196:9164–8.
163. Yamamoto O, Takeda Y, Kanno R, Noda M. Perovskite-type oxides as oxygen electrodes for high temperature oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. 1986;22:241–6.
164. Takizawa K, Hagiwara A. The transformation of LiAlO_2 crystal structure in molten Li/K carbonate. *J Power Sources*. 2002;109:127–35.
165. Wee J-H, Song D-J, Jun C-S, Lim T-H, Hong S-A, Lim H-C, Lee K-Y. Evaluation of $\text{Ni-Ni}_3\text{Al}(5 \text{ wt.}\%)\text{-Al}(3 \text{ wt.}\%)$ as an anode electrode for molten carbonate fuel cell Part I: Creep and sintering resistance. *J Alloys Compd*. 2005;390:155–60.
166. Scaccia S. Investigation on NiO solubility in binary and ternary molten alkali metal carbonates containing additives. *J Mol Liq*. 2005;116:67–71.
167. Tanimoto K, Kojima T, Yanagida M, Nomura K, Miyazaki Y. Optimization of the electrolyte composition in a $(\text{Li}_{0.52}\text{Na}_{0.48})_{2-2x}\text{AE}_x\text{CO}_3$ (AE = Ca and Ba) molten carbonate fuel cell. *J Power Sources*. 2004;131:256–60.
168. Pereira JRS, Rajesh S, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Composite electrodes for ceria-carbonate intermediate temperature electrolytes. *Electrochim Acta*. 2013;90:71–9.
169. Rajesh S, Pereira JRS, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Performance of carbonate - LaCoO_3 and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ composite cathodes under carbon dioxide. *Electrochim Acta*. 2014;125:435–42.
170. Zhang J, Ji Y, Gao H, He T, Liu J. Composite cathode $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}\text{-Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}\text{-Ag}$ for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *J Alloys Compd*. 2005;395:322–5.
-

171. Lee S, Song HS, Hyun SH, Kim J, Moon J. LSCF-SDC core-shell high-performance durable composite cathode. *J Power Sources*. 2010;195:118–23.
172. Ota K-I, Matsuda Y, Matsuzawa K, Mitsushima S, Kamiya N. Effect of rare earth oxides for improvement of MCFC. *J Power Sources*. 2006;160:811–5.
173. Jamale AP, Marques FMB. Screening of electrode materials and cell concepts for composite ceria + salt electrolytes. *Int J Energy Res*. 2018;42(15):4805–16.
174. Minh NQ. Solid oxide fuel cell technology-features and applications. *Solid State Ionics*. 2004;174:271–277.
175. Lu C, Worrell WL, Wang C, Park S, Kim H, Vohs JM, Gorte RJ. Development of solid oxide fuel cells for the direct oxidation of hydrocarbon fuels. *Solid State Ionics*. 2002;152–153:393–397.
176. Holtappels P, Bradley J, Irvine JTS, Kaiser A, Mogensen M. Electrochemical characterization of ceramic SOFC anodes. *J Electrochem Soc*. 2001;148(8):A923–9.
177. Jiang SP, Chan SH. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells. *J Mater Sci*. 2004;39(14):4405–39.
178. Sun C, Stimming U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. *J Power Sources*. 2007;171(2):247–60.
179. Fukui T, Murata K, Ohara S, Abe H, Naito M, Nogi K. Morphology control of Ni–YSZ cermet anode for lower temperature operation of SOFCs. *J Power Sources*. 2004;125(1):17–21.
180. Rösch B, Tu H, Störmer AO, Müller AC, Stimming U. Electrochemical characterization of Ni-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} for SOFC anodes. *Solid State Ionics*. 2004;175(1–4):113–7.
181. Gorte RJ, Vohs JM. Nanostructured anodes for solid oxide fuel cells. *Curr Opin Colloid Interface Sci*. 2009;14:236–44.
182. Ding C, Lin H, Sato K, Kawada T, Mizusaki J, Hashida T. Improvement of electrochemical performance of anode-supported SOFCs by NiO–Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} nanocomposite powders. *Solid State Ionics*. 2010;181(25–26):1238–43.
183. Ding C, Hashida T. Synthesis and evaluation of NiO–Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} nanocomposite powders for low-temperature solid oxide fuel cells. *Int J Hydrogen Energy*. 2011;36(9):5567–73.

184. Okawa Y, Hirata Y. Sinterability, microstructures and electrical properties of Ni/Sm-doped ceria cermet processed with nanometer-sized particles. *J Eur Ceram Soc.* 2005;25(4):473–80.
185. Cela B, Macedo DA, Souza GL, Martinelli AE, Nascimento RM, Paskocimas CA. NiO-CGO in situ nanocomposite attainment: one step synthesis. *J Power Sources.* 2011;196(5):2539–44.
186. Macedo DA, Souza GL, Cela B, Paskocimas CA, Martinelli AE, Figueiredo FMHLR, Marques FMB, Nascimento RM. A versatile route for the preparation of Ni–CGO cermets from nanocomposite powders. *Ceram Int.* 2013;39(4):4321–8.
187. Min Park Y, Man Choi G. Microstructure and electrical properties of YSZ-NiO composites. *Solid State Ionics.* 1999;120(1):265–74.
188. Yang N-T, Meng X-X, Tan X-Y, La Z-M. Anode of Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *J Inorg Mater.* 2006;21(2):409 – 414,.
189. Dessemond L, Muccillo R, Hénault M, Kleitz M. Electric conduction-blocking effects of voids and second phases in stabilized zirconia. *Appl Phys.* 1993;57:57–60.
190. Kleitz M, Dessemond L, Steil MC. Model for ion-blocking at internal interfaces in zirconias. *Solid State Ionics.* 1995;75:107–15.
191. Grilo JPF, Moura CG, Macedo DA, Rajesh S, Figueiredo FMHLR, Marques FMB, Nascimento RM. Effect of composition on the structural development and electrical conductivity of NiO-GDC composites obtained by one-step synthesis. *Ceram Int.* 2017;43(12):8905–11.
192. Liu S-S, Koyama M, Toh S, Matsumura S. Microstructure evolution of NiO-YSZ cermet during sintering. *Solid State Ionics.* 2014;262:460–4.

SEÇÃO II

PARTE EXPERIMENTAL

“An expert is a person who has found out by his own painful experience all the mistakes that one can make in a very narrow field”

Niels Bohr

SEÇÃO II

PARTE EXPERIMENTAL

A apresentação da componente experimental do presente trabalho inclui materiais, técnicas de processamento e principais técnicas experimentais usadas em caracterização de materiais. A diversidade envolvida justifica uma introdução longa deste capítulo.

Em termos de materiais este trabalho envolveu eletrólitos cerâmicos convencionais (policristalinos com e sem aditivos de sinterização) mas também eletrólitos compósitos. O GDC foi o material de referência como cerâmico convencional. Contudo, numa lógica de análise de condutividade eletrônica, justificou-se estender o conceito de material de referência ao GDC dopado com Co, o mais conhecido nesta última categoria (1–10).

Em termos de processamento de eletrólitos convencionais a via mais usada envolveu a moagem, prensagem e sinterização, aquilo que se designa normalmente por via cerâmica. Atendendo ao interesse em identificar as eventuais limitações e virtudes desta solução, foram também preparados alguns materiais por síntese química, com rotina de preparação já testada em materiais semelhantes (11–16). Esta realidade implica a necessidade de apresentar as diferentes vias de processamento com algum detalhe.

A exploração do comportamento elétrico de alguns eletrólitos justificou a procura de células onde a interação com os aditivos de sinterização pudesse estar confinada à região do contorno de grão. Para este efeito usaram-se discos de GDC sinterizados antes da exposição a sais fundidos, limitando a interação entre fundido e cerâmico ao contorno de grão. Estas células serão aqui apresentadas sob a designação de células planas especiais.

Para eletrólito compósito usou-se como referência o GDC com uma mistura eutética de Na_2CO_3 e Li_2CO_3 denominada aqui de NLC, sistema alvo de bastante trabalho prévio no grupo de investigação onde decorreu este trabalho (16–25). Este material pode ser preparado por um conjunto de vias distintas, originando diferentes microestruturas e propriedades elétricas. É particularmente importante a possibilidade de consolidar o esqueleto cerâmico antes da impregnação com o sal fundido, tendo-se recorrido a diferentes soluções experimentais para este efeito. Para facilitar a separação dos contributos da fase óxido e fundido em termos de propriedades elétricas, recorreu-se a um conjunto limitado de ensaios com o LiAlO_2 como matriz cerâmica, material de uso frequente nas chamadas MCFC.

Foram também considerados alguns materiais de eletrodo (anodos e catodos), usando-se para as diferentes situações diferentes vias de processamento. Para precursores de anodos usou-se principalmente a síntese química, para os catodos recorreu-se a pós

comerciais disponíveis para SOFCs. Os diferentes materiais de eletrodo e precursores usados são considerados numa seção específica. Quando aplicável, os eletrodos foram depositados por técnica serigráfica manual.

Em termos de caracterização procede-se aqui a uma breve referência às técnicas mais usuais de análise estrutural (XRD – difração de raios-X) e microestrutural (SEM – microscopia eletrônica de varredura, combinada com microanálise por EDS – espectroscopia de raios x por dispersão de energia). Contudo, a caracterização elétrica correspondeu ao contributo mais importante no quadro deste trabalho, sendo de destacar a espectroscopia de impedância e a técnica conhecida por polarização de Hebb-Wagner. A importância destas duas técnicas explica o detalhe adicional com que são aqui apresentadas.

A Figura II.1 tenta apresentar de forma sumária o conjunto de materiais e técnicas ensaiadas no presente trabalho, bem como a sua relação com os principais temas estudados em cada caso. No texto que se segue apresentam-se os detalhes necessários para o esclarecimento do procedimento experimental. Em casos muito pontuais, envolvendo ensaios únicos que se justificam no quadro de uma análise de situações muito concretas, os detalhes experimentais são somente apresentados no capítulo sobre discussão de resultados.

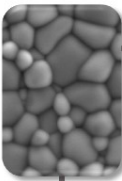
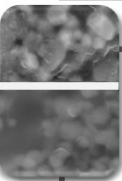
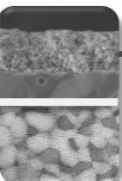
	XRD	SEM/EDS	Esp. Imped.		Hebb - Wagner
			ar	$\neq pO_2$	
 GDC com aditivos de sinterização <ul style="list-style-type: none"> Sais de metais alcalinos (NLC, KLC, KNLC, NLN) Co (metal de transição) Células planas especiais 	✓ Fases	✓ Distrib. de fases	✓ σ_g e σ_{cg}	✓ σ_o e σ_n	✓ σ_n e σ_p
 Compósitos <ul style="list-style-type: none"> Três rotas (mecânica, sintética e infiltração) GDC e $LiAlO_2$ Sais - NLC 	✓ Fases	✓ Percolação	✓ σ_t	✓ σ_o e σ_n	✗ n.a.
 Eletrodos <ul style="list-style-type: none"> Catodos - LSM, LSC e LSCF Anodos - NiO+GDC (precursor do Ni-GDC) 	✓ Reatividade	✓ Percolação	✓ Percolação e polarização	✓ σ_o e σ_e	✗ n.a.

Figura II.1 Representação esquemática das principais categorias de materiais, células e técnicas experimentais usadas no presente trabalho.

1. Eletrólitos a base de GDC.

Como já foi referido, o eletrólito cerâmico de referência usado neste trabalho foi o $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (Praxair), GDC. Pós de GDC foram moldados uniaxialmente em discos com diâmetros de 8 a 15 mm e prensados isostaticamente a 200 MPa por 15 min. As amostras foram sinterizadas a 1500 °C por 4 h com aquecimento com taxa de 3 °C.min⁻¹. A referência ao GDC ao longo do texto remete para amostras processadas desta forma, com exceção de alguns ensaios específicos, oportunamente descritos (e.g., GDC em pó).

1.1. Eletrólitos com aditivos de sinterização.

O sal de referência usado neste trabalho foi a composição eutética de Li_2CO_3 + Na_2CO_3 (NLC). Pesou nesta decisão um conhecimento profundo prévio sobre processamento e características de materiais compósitos envolvendo o GDC e o NLC (16–20,23,25–28).

O principal método de processamento envolvido na produção dos eletrólitos com aditivos de sinterização foi a moagem em moinho de alta energia. Este método produz a mistura dos pós de interesse em um jarro de *Nylon* com bolas de zircônia tetragonal (Tosoh) com diâmetros de 5, 10 e 15 mm, com proporção em peso de 1:3:6. A proporção em peso de material:bolas é de 1:10, sendo usado o etanol como meio de moagem. É utilizado um moinho de alta energia (Retsch PM 100) com programação fixada em 650 RPM por 30 minutos para misturar os pós. Referências no texto a “via mecânica” envolvem o procedimento supracitado. A composição das misturas eutéticas dos sais, do eletrólito (em porcentagens molar e volumétrica, respectivamente % molar e % volumétrica) e seus respectivos acrônimos estão detalhados na Tabela II.1.

Tabela II.1 Composições dos eletrólitos com base em GDC e respectivos acrônimos.

Aditivo	Composição eutética (%mol)	Acrônimo do aditivo	Concentração no eletrólito (%mol)	Concentração no eletrólito (%vol)	Acrônimo base
Li_2CO_3 + Na_2CO_3	52:48	NLC	1, 3 e 5	1,6, 4,8 e 7,8	GDCx(S/M)
Li_2CO_3 + Na_2CO_3 + K_2CO_3	43,5:31,5:25	KNLC	5	8,6	KNLCGDC
Li_2CO_3 + K_2CO_3	62:38	KLC	5	8,7	KLCGDC
NaNO_3 + LiNO_3	46:54	NLN	13	17,1	NLNGDC
CoO_x	na-	Co	2	3,3	CoGDC

(S/M) indica o método de processamento do eletrólito (síntese química ou mecânica, respectivamente); x correspondente a concentração em % molar e volumétrica (mol% e vol%); # o estado de oxidação depende das condições de processamento.

As composições eutéticas de $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (NLC), $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ (KLC) $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ (KNLC) (Sigma-Aldrich) foram igualmente misturadas previamente por moagem. Já a composição eutética envolvendo nitratos de metais alcalinos foi preparada a partir da dissolução de NaNO_3 e LiNO_3 (NLN) (Sigma-Aldrich) em água destilada (29). A solução foi homogeneizada em agitador magnético em placa térmica a 150 °C por 30 min. A temperatura foi reduzida a 100 °C até toda água ser removida e restar somente o sal precipitado.

Os eletrólitos com óxido de cobalto foram produzidos a partir de moagem do GDC e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar) em etanol. Após remoção do etanol a 80 °C por 24 h, o precursor foi homogeneizado em almofariz de ágata e por fim calcinado a 450 °C a 3 °C.min⁻¹ por 1 h para decomposição dos nitratos e formação do óxido.

A exploração de diferentes aditivos de sinterização implica o estabelecimento de uma base comparativa mínima. Numa fase inicial deste trabalho exploraram-se somente adições de NLC ao GDC de 1, 3 e 5% em mol. Para estes aditivos procedeu-se a um estudo da sua eficácia em termos de densificação usando temperaturas de sinterização baixas. Confirmada a viabilidade de obter materiais com elevado nível de densificação (>95%) a somente 1100 °C, 4 h, fixou-se esta condição de sinterização para as restantes composições. Atendendo à distinta eficácia dos diferentes aditivos de sinterização, as suas concentrações foram alvo de ajuste tendo em vista obter densificações finais semelhantes. No caso do KLC e KNLC a concentração foi de 5% em mol, no caso do Co 2% em mol, enquanto a do NLN foi de 13% em mol. Atendendo à elevada concentração de NLN como aditivo de sinterização, colocando este material claramente na fronteira de composto óxido+sal, os resultados obtidos com esta composição justificariam uma análise específica, incompatível com as limitações de tempo deste trabalho. Assim, os resultados obtidos com esta composição são somente tratados no Anexo A, onde também estão inseridos os resultados do GDC com KLC.

Sendo a síntese química normalmente considerada de especial eficácia na preparação de materiais com grande homogeneidade à escala atômica, foram também preparadas algumas composições envolvendo este tipo de processamento (GDC com 1, 3 e 5 % em mol de NLC). Uma resina precursora polimérica do GDC foi produzida adicionando em água deionizada ácido cítrico e nitratos metálicos de cério e gadolínio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Acros) em quantidades estequiométricas, com proporções molares de ácido e cátions metálicos de 3,5:1. O aquecimento e a homogeneização foram realizados em placa magnética térmica com período de 1 h para cada reagente, a 60 °C, com auxílio de barra magnética. A formação da resina polimérica a partir da solução de citrato se deu com a adição do etileno glicol com proporção em massa de ácido e etileno glicol de 60:40 em temperaturas próximas a 80 °C por 2 h. A mistura eutética de NLC em concentrações de 1, 3 e 5% em mol

foi adicionada diretamente na resina já resfriada e homogeneizada por 1 h. Referências no texto a “síntese química” remetem para o procedimento supracitado. Os materiais resultantes deste processo foram calcinados a 450 °C por 2 h, com taxa aquecimento de 1 °C.min⁻¹. As letras S e M adicionadas ao acrônimo do eletrólito (Tabela II.2) indicam o método de preparação por síntese química ou mecânica, respectivamente.

A rotina de conformação (prensagem) de todas as composições foi a já referida para o GDC puro. As amostras com NLC foram sinterizadas a 900 – 1100 °C com taxa de aquecimento de 3 °C.min⁻¹ por 4 h. Para as restantes amostras foram usadas condições (temperaturas e tempos de sinterização) únicas (Tabela II.2).

Tabela II.2 Condições de sinterização dos eletrólitos com base em GDC e respectivos acrônimos.

Acrônimo base	Temperatura de sinterização (°C)	Tempo de sinterização (h)	Acrônimo completo
GDC	1500	4	GDC
GDC	1100	4	GDC1100
GDCxS (x=0, 1, 3 ou 5)	900	4	GDCxS900
	1000	4	GDCxS1000
	1100	4	GDCxS1100
GDCxM (x=0, 1, 3 ou 5)	900	4	GDCxM900
	1000	4	GDCxM1000
	1100	4	GDCxM1100

1.2. Eletrólitos compósitos

Uma breve análise sistemática foi realizada no que se diz respeito aos eletrólitos compósitos e suas propriedades com ênfase no método de processamento e materiais de partida. Três métodos foram utilizados para a preparação dos eletrólitos compósitos, incluindo moagem, síntese química e impregnação em uma matriz porosa. Apesar dos diferentes métodos todas as amostras mantiveram aproximadamente a proporção em volume GDC:NLC 60:40. Foram utilizados no processamento a moagem dos pós comerciais já mencionados (submicrométricos) e pós obtidos por síntese química (tamanho de cristalito \approx 14 nm). Os acrônimos para essas amostras são CSM (compósito com GDC preparado por rota sintética) e CCM (compósito com GDC comercial). A descrição destas amostras está apresentada na Tabela II.3.

O processamento por rota química dos eletrólitos compósitos foi semelhante ao dos eletrólitos com pequenas adições de NLC. A concentração em volume do NLC correspondente foi adicionada diretamente a uma resina precursora dos pós de GDC. Essa resina foi produzida a partir da adição de nitratos de cério e gadolínio em uma solução de água destilada com ácido cítrico a temperaturas próximas a 60 °C. A resina é formada com

adição de etileno glicol na solução de citratos a temperaturas próximas a 80 °C. A quantidade estipulada de carbonatos foi diretamente adicionada a resina precursora do GDC a temperatura ambiente e após homogeneização a resina foi calcinada a 450 e 600 °C por 2 h. Essa mesma resina, sem adição de NLC, foi calcinada a 450 °C. Os pós resultantes foram utilizados para a produção do eletrólito anteriormente mencionado por moagem. Essas amostras serão chamadas de CS450 e CS600, que significa compósitos preparados por rota sintética calcinados a 450 e 600 °C respectivamente (Tabela II.3).

Tabela II.3. Condições de processamento, sinterização e impregnação dos compósitos baseados em GDC + NLC.

Acrônimo	Processamento	Condições de sinterização	Condições de impregnação	Concentração GDC:NLC em volume
CSM	Moagem com GDC sintético	700 °C por 1 h		60:40
CCM	Moagem com GDC comercial	700 °C por 1 h		60:40
CS450	Adição de NLC a resina sintética	700 °C por 1 h		60:40
CS600	Adição de NLC a resina sintética	700 °C por 1 h		60:40
GDC1M – 900	Matriz	900 °C por 4 h		
GDC1M-imp	Impregnação NLC fundido	Idem	800 °C por 1 h	≈ 64:36*
LiA	Matriz	1300 °C por 12 h*		
LiA-imp	Impregnação NLC fundido	Idem	800 °C por 1 h	≈ 64:36*

* A partir da estimativa da densificação da matriz correspondente.

Todos os pós foram conformados em matriz cilíndrica de 8 mm de diâmetro e prensados isostaticamente a 200 MPa por 15 min. As amostras foram sinterizadas a 700 °C por 1 h com taxa de 3 °C.min⁻¹ (16,17).

O terceiro método foi por impregnação do NLC em uma matriz porosa de GDC (com 1 % em mol de NLC e sinterizada a 900 °C por 4 h, GDC1M – 900). De acordo com as medidas de densificação, amostras com essas características tem densificação total de aproximadamente 60%. A mistura eutética NLC foi prensada uniaxialmente com massa superior à da matriz cerâmica. Com a amostra de NLC sobre a matriz cerâmica, a célula NLC/GDC 1M – 900 foi submetida a um tratamento térmico a 800 °C por 1 h, com taxa de aquecimento de 3 °C.min⁻¹.

A necessidade de separar os contributos elétricos do óxido relativamente ao do cerâmico em medições de condutividade total a diferentes pressões parciais de oxigênio justificou um conjunto limitado de ensaios usando o LiAlO₂ como matriz (LiA, Tabela II.3). O pó comercial de LiAlO₂ (Sigma aldrich 99% de pureza) foi primeiramente calcinado a 800 °C

por 12 h e então conformado e sinterizado a 1300 °C por 12 h com taxa de 3 °C.min⁻¹. A densificação final das amostras foi similar à dos esqueletos GDC1M-imp.

O processo de calcinação foi realizado devido a problemas sistemáticos na sinterização deste pó (como recebido) a temperaturas elevadas. Análises de padrões de XRD dos pós indicaram a presença de fases secundárias de hidróxidos do tipo $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em amostras sinterizadas a 1450 °C (17). A presença de uma fase secundária (com razão atômica 1:2 de Al/Li) altera a faixa composicional do material restante em relação a composição ideal com razão atômica de 1:1 de Al/Li no LiAlO_2 . De acordo com o diagrama de fases $\text{LiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ a presença de fase líquida ocorre acima do ponto eutético a 1055 °C, o que explica os problemas previamente observados. Através do processo adicional de calcinação foi possível a remoção integral dos hidróxidos (17).

1.3. Células planas especiais

A avaliação da influência dos carbonatos fundidos nas propriedades elétricas dos cerâmicos de GDC justificou a preparação de células planas especiais com o objetivo de identificar possíveis alterações somente nos contornos de grão. Para este efeito prepararam-se células onde a interação entre os sais fundidos e o GDC se pretendia centrar nestas regiões do cerâmico usando discos de GDC densificado (1500 °C /4 h) exposto posteriormente a NLC fundido, depositado na superfície.

Pós de NLC foram prensados uniaxialmente em amostras cilíndricas e pousados sobre o substrato denso de GDC. Estes conjuntos assimétricos de camada dupla (GDC|NLC) foram tratados termicamente por 0,5 a 2 horas a 600-800 °C com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. Estas células serão nomeadas como UT, 600, 700 e 800, significando amostra não tratada ou tratada termicamente com NLC a 600, 700 e 800 °C, respectivamente. Quando necessário, a duração do tratamento também é incluída no acrônimo (por exemplo, 800 0.5 ou T800 2, correspondendo a células planas tratadas por 0,5 e 2 h respectivamente). Após tratamento térmico, a camada de carbonato presente na superfície do GDC foi removida usando uma solução de ácido clorídrico (1:3, ácido:água) antes das medições elétricas (ver esquema na Figura II.2).

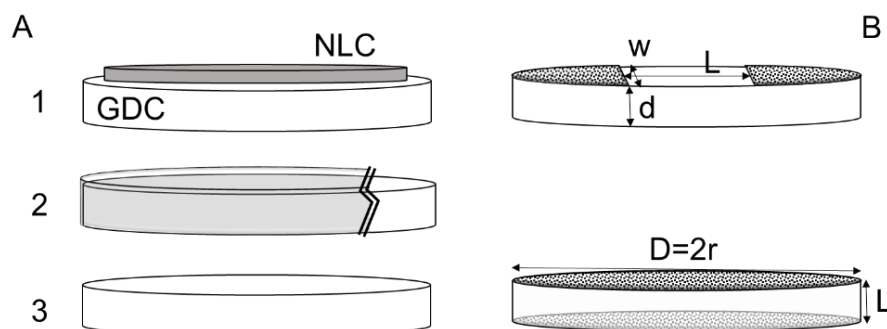


Figura II.2 (A) Esquema de tratamento térmico e (B) eletrodos pintados conforme configuração em plano (topo) e normal (baixo) (B). (1) pastilhas de NLC depositados sobre GDC denso; (2) camada de NLC cobrindo o GDC depois de fundir e (3) GDC limpo após lavagem com ácido.

2. Compósitos NiO-GDC

Os pós compósitos de NiO-GDC (precursores de anodos de Ni-GDC) foram preparados por via química, usando como base conhecimento prévio sobre este procedimento (12–15,30). De forma semelhante ao método de síntese antes descrito, as soluções de precursores dos pós de NiO e GDC foram produzidas individualmente. A produção da resina de GDC já foi descrita. A resina precursora do NiO também foi produzida a partir da adição de ácido cítrico em água destilada com proporção molar de 3,5:1 ácido:cátion metálico, com posterior adição de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich). Após homogeneização por 1 h, etileno glicol foi adicionado na proporção em massa de ácido e etileno glicol de 60:40 em temperaturas próximas a 80 °C por 2 h. As resinas poliméricas preparadas individualmente foram misturadas e homogeneizadas a temperatura ambiente formando uma única resina precursora. Os pós precursores dos compósitos de NiO-GDC foram obtidos através de calcinação a 700 °C por 30 min.

Pós comerciais de NiO (J. T. Baker) e GDC também foram mecanicamente misturados (a 300 rpm por 4 h) para produzir um compósito NiO-GDC convencional. Por razões de simplicidade, os dois tipos de pós e compósitos correspondentes foram nomeados como OS (“one step”) ou MM (misturados mecanicamente).

Os pós de todos os compósitos foram prensados uniaxialmente em barras retangulares (15x5x5 mm³) a 65 MPa seguindo-se sinterização a 1400 °C, 4 h. Quando necessário, amostras cilíndricas sinterizadas nas mesmas condições foram usadas para os testes.

3. Catodos

A escolha de catodos para SOFCs envolve um complexo número de exigências de compatibilidade física (expansão térmica) e química (reatividade nula) com o eletrólito. Além destas exigências são igualmente relevantes os níveis de condutividade eletrônica e iônica, bem como a aptidão para a redução do oxigênio e a porosidade. As escolhas mais frequentes envolvem diferentes materiais para diferentes temperaturas de operação e distintos eletrólitos. No presente caso recorreu-se a materiais previamente estudado em eletrólitos compósitos (31) e disponíveis no laboratório, evitando a síntese (e/ou aquisição) de outros materiais porventura mais promissores.

No presente trabalho os eletrodos de LSM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, $x=0,3$, LSM da SSC, Inc), LSC e LSCF $[(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,55}\text{CoO}_{3-\delta}]$ e $(\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40})_{0,95}\text{Co}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{O}_{3-\delta}$, Fuel Cells Materials =-FCM] foram depositados por via serigráfica manual em substratos cerâmicos de GDC com NLC (só nas composições com 5% em mol sinterizadas a 1100 °C).

Pós comerciais de LSM, LSC e LSCF foram misturados em almofariz e pistilo com uma composição aproximada de 10% em massa (50% em volume) do veículo serigráfico (baseado em terpinol e etileno glicol) por aproximadamente 15 min. Uma espátula flexível foi utilizada para fazer a deposição manual através de uma tela serigráfica. Após a secagem por 30 min a 60 °C, células simétricas catodo/GDCx(S/M)/catodo foram produzidas com filmes queimados a 900 °C por 2 h com taxa de aquecimento 3 °C.min⁻¹. Por motivos de comparação células simétricas com substratos da mesma composição foram fabricadas usando ouro como eletrodo. Atendendo ao pouco tempo disponível para explorar as linhas de trabalho antes referidas, que justificariam o recurso a outros materiais, conceitos de células (com e sem camada barreira eletrodo|eletrólito) e condições de preparação, os resultados obtidos nesta frente de atividade são somente apresentados em Anexo.

4. Métodos experimentais

4.1. Densificação dos materiais

As densificações relativas das amostras foram obtidas a partir das densidades experimentais e densidade teórica de cada material. As densidades experimentais (ρ_{exp}) da grande maioria dos materiais foram obtidas a partir da relação $\rho_{\text{exp}} = m/v$, sendo m a massa e o volume (v) foi obtido a partir das dimensões externas e geometria das amostras. A densificação de algumas amostras (compósitos cerâmicos com carbonatos fundidos) foram obtidas a partir do método de Archimedes em álcool absoluto - $\rho_{\text{álcool}} 0,79 \text{ g.cm}^{-3}$. Para todos as amostras compósitas a densidade teórica (ρ_t) foi estimada assumindo a ponderação volumétrica das densidades teóricas de cada óxido/sal.

4.2. Difração de raios-X (XRD)

A XRD pode ser descrita como um fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética, resultado da interação entre um feixe de raios-X e os elétrons dos átomos ou íons constituintes de um material. Para que se obtenha uma informação quantitativa sobre a organização no espaço dos átomos de um material é essencial a existência de um arranjo periódico cristalino. O espaçamento (d) dos planos atômicos desse material numa determinada direção tem ainda que ser da ordem do comprimento de onda (λ) da radiação utilizada. Nestas circunstâncias, para determinados ângulos de incidência (θ) do feixe de raios-X relativamente aos planos cristalográficos, verifica-se uma condição de interferência construtiva, normalmente designada por lei de Bragg (Equação (II.1)):

$$n \lambda = 2 d \sin(\theta) \quad (\text{II.1})$$

onde λ é um parâmetro experimental (dependente da radiação usada) e n é a ordem de difração (número inteiro).

A XRD constitui uma ferramenta essencial em Ciência de Materiais por permitir identificar as características estruturais dos mesmos (tipo de simetria e parâmetros de rede da célula unitária). Nestas circunstâncias, o efeito de substituições na rede cristalina por parte de átomos ou íons estranhos ao material original pode ser normalmente detectada. Na realidade, as situações de formação de defeitos (substitucionais, intersticiais e vacâncias) normalmente originam alterações nos parâmetros de rede de um material, indicando desta forma o tipo de defeito mais provável.

Em situações como as estudadas no presente trabalho, envolvendo aditivos de sinterização e compósitos, a XRD permite normalmente avaliar o nível de interação química entre as fases presentes. Esta informação pode indicar inércia total entre precursores, simples efeitos composicionais (substitucionais) ou mesmo formação de novas fases. Naturalmente, a detecção de fases exige níveis de concentração mínimos sem os quais não é eficaz, sendo igualmente problemática a identificação de fases amorfas (frequentes em situações envolvendo sais fundidos arrefecidos). É igualmente possível encontrar alterações muito localizadas na interface entre materiais, de difícil detecção por XRD (frequentes em células envolvendo eletrodos depositados em eletrólitos). Independentemente de todas estas limitações, trata-se de uma técnica de interesse incontornável.

A caracterização estrutural feita no âmbito deste trabalho teve por objetivo principal identificar eventuais desvios composicionais decorrentes da interação entre aditivos de sinterização e eletrólito cerâmico de base (GDC), por formação de eventuais soluções sólidas. Pós obtidos por via química e por meios mecânicos foram caracterizados por difração de

Raios-X (XRD) em um PANalytical, Xpert-pro com radiação CuK α $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$, 40 kV e 25 mA. A gama de aquisição foi de $20 \leq 2\theta \leq 80^\circ$ com passo de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 2 s.passo⁻¹.

O pacote de software MAUD (Análise de Materiais Utilizando Difração) foi utilizado para avaliar parâmetros estruturais e microestruturais de pós. Este software, baseado no método de Rietveld e análise de Fourier, aplica a rotina RITA / RISTA (32,33). Os tamanhos de cristalitos foram estimados utilizando o modelo de alargamento de linha padrão (Delft) (adotando uma função Voigt) (34,35).

4.3. SEM e TEM

A microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *scanning electron microscopy*) é uma das técnicas mais versáteis para a análise da microestrutura de materiais sólidos. Seu princípio consiste em utilizar um feixe de elétrons que varre a superfície da amostra. Esta técnica, não destrutiva em materiais cerâmicos, utiliza o feixe de elétrons para interagir com os átomos da amostra produzindo sinais específicos de topografia e composição que são usados para produzir a imagem.

O feixe de elétrons é geralmente emitido termionicamente de uma fonte de elétrons de W ou LaB₆, e usa tensões de aceleração entre 1 a 50 kV, atravessando uma série de lentes eletromagnéticas condensadoras e objetivas até chegar à amostra. Os detectores têm a função de coletar os elétrons e fótons resultantes da interação do feixe com a amostra. A difusão dos elétrons em profundidade na amostra depende claramente do número atômico dos átomos e da tensão de aceleração do equipamento. A partir deste volume de interação os sinais mais utilizados emitidos pela amostra para obtenção de imagens são originários nos elétrons secundários e/ou elétrons retroespalhados.

Os elétrons secundários são elétrons de baixa energia (<50 eV) que são resultantes das interações inelásticas do feixe de elétrons primário com a amostra. A detecção desses elétrons ocorre na superfície ou muito próximo a superfície dessa forma. O contraste na imagem é dado pelo relevo da amostra. De um modo geral, imagens com sinais de elétrons secundários são realizadas com foco em uma observação topográfica da amostra, sem possibilidade de distinção composicional.

Os elétrons retroespalhados são originados numa região mais larga dentro do volume de interação da amostra. Dessa forma, os elétrons possuem maior energia do que aquela observada para os elétrons secundários. Estes elétrons são resultados de colisões elásticas entre os elétrons do feixe primário com os átomos da amostra, o que resulta em uma mudança na trajetória dos elétrons. De uma forma elementar, quando os elétrons colidem com átomos

com número atômico consideravelmente grande, os elétrons são espalhados com maior intensidade em direção ao detector. De forma contrária, átomos com menor número atômico espalham menos elétrons. Em uma análise prática, fases de átomos com maior número atômico tendem a ter mais brilho em relação a fase com um átomo com número atômico comparativamente menor.

O microscópio eletrônico de transmissão (TEM, do inglês *transmission electron microscopy*) é uma técnica onde um feixe de elétrons de alta intensidade penetra a amostra a ser analisada. A interação do feixe com a amostra forma uma imagem, a qual é ampliada e focada em uma tela fluorescente e/ou detectado por sensores. As amostras para observação em TEM podem ser compostas pelas partículas de pós ou devem ter espessuras por volta dos 100 nm para possibilitar a observação. A resolução espacial do equipamento pode abranger até a escala atômica do material, bem como a possibilidade de se fazer difração em volumes nanométricos. Diferentemente dos raios-X e luz visível, os elétrons podem ser facilmente focados, possibilitando análises locais muito precisas, as quais podem produzir imagens e/ou difrações.

A espectroscopia de Raios X dispersivo de energia (EDS) é uma técnica de microanálise por raios X liberados de uma amostra após o bombardeio pelo feixe de elétrons emitidos por microscópios eletrônicos (SEM e TEM). A partir do comprimento de onda emitido (ou energia) é possível detectar o tipo de elementos na amostra analisada. O detector de EDS é acoplado ao microscópio e o sinal captado pode ser usado para determinar quais os elementos químicos que compõem a amostra e sua quantidade relativa. A eficácia da medida depende da composição da amostra bem como da microestrutura no que se refere a topografia. Amostras com elementos relativamente leves com baixa energia de radiação (ex. Li) são dificilmente detectáveis pelo sensor de EDS.

Neste trabalho a superfície das amostras e suas respectivas fraturas (sem ou com polimento, às vezes também com polimento e tratamento térmico a 1400 °C por 20 min) foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM, Hitachi SU-70) tendo acoplado um detector de raios X dispersivo de energia (EDS, Bruker Quantax 400). Algumas imagens foram analisadas com o pacote de *software* imagem J para medir a área média de grãos (S), que foi posteriormente utilizada para estimar um diâmetro equivalente médio $D = \sqrt{4S/\pi}$. A adesão dos filmes de eletrodos nos substratos foi também analisada por microscopia eletrônica de varredura.

Pós de GDC com pequenas adições de NLC produzidos pela rota de síntese química foram inspecionados por microscopia eletrônica de transmissão. O efeito do tratamento com NLC em partículas de GDC também foi avaliado. Pós de GDC foram tratados termicamente

em um cadinho de CeO_2 a 800 °C por 1 h. Estes pós de GDC foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão antes e após tratamento (TEM, Hitachi H9000).

4.4. Espectroscopia de impedância

O modo padrão de investigar o comportamento elétrico de óxidos sólidos iônicos e extensivamente usado na área dos componentes das SOFCs é a espectroscopia de impedância (EI). Através desta técnica é possível caracterizar eletricamente materiais sólidos, incluindo mesmo efeitos microestruturais. Informações sobre a condutividade volúmica de um material, limitações no transporte elétrico entre grãos ou sobre processos eletroquímicos na interface do eletrodo e eletrólito podem ser obtidas através de EI. Um dos primeiros trabalhos a reportar a aplicação da EI a eletrólitos sólidos de alta temperatura, utilizou YSZ como eletrólito e Pt como eletrodos e correlacionou as propriedades elétricas com as características microestruturais, explorando uma vasta faixa de frequências (36).

Em óxidos sólidos iônicos, a técnica de EI é capaz de separar estas contribuições e relacioná-las com elementos básicos de um circuito equivalente, metodologia extensivamente usada na literatura. Utilizando elementos básicos como os resistores e capacitores é possível fazer um ajuste preciso dos dados de impedância. No entanto, muitos eletrólitos têm suas propriedades de volume e microestruturais distribuídas (vários fenômenos de polarização com distintos tempos de relaxação), e o uso de elementos com características não ideais, como o elemento de fase constante (CPE), auxilia no ajuste dos dados de impedância destas células não homogêneas. Cruciais neste tipo de análise são exatamente os conceitos de frequência de relaxação e de tempo de relaxação, sendo que o último corresponde ao produto simples de uma capacitância por uma resistência, associados a um processo específico.

4.4.1. Fundamentos da técnica de impedância

A espectroscopia de impedância (EI) é empregada largamente para obter informações relativas a propriedades elétricas dos óxidos sólidos. Ela explora a resposta elétrica do material em relação a frequência. Dessa forma, essa técnica é capaz de separar as diferentes contribuições elétricas num material decorrentes de diferentes fenômenos de polarização.

O estímulo que a técnica usa é uma tensão alternada sinusoidal. O resultado pode ser apresentado em forma de espectros envolvendo valores reais de impedância (Z') e valores imaginários (Z''). Na EI uma tensão desejavelmente com uma baixa amplitude (Equação (II.2)) é aplicada, gerando uma corrente também de baixa amplitude (Equação (II.3)).

A impedância é a razão entre a tensão e a corrente alternada (Equação (II.4)). A impedância pode ser representada pelas suas coordenadas cartesianas (Equação (II.5)) e polares (Equação (II.6))

$$V(\omega, t) = V_0 e^{i\omega t} \quad (II.2)$$

$$I(\omega, t) = I_0 e^{i(\omega t + \theta)} \quad (II.3)$$

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} \quad (II.4)$$

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (II.5A)$$

onde,

$$Z' = |Z| \cdot \cos\theta \quad (II.5B)$$

$$Z'' = |Z| \cdot \sin\theta \quad (II.5C)$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (II.6)$$

Nestas equações V_0 e I_0 são a amplitude da tensão e corrente respectivamente, ωt é o produto da frequência (rad.s^{-1}) pelo tempo (s), θ é o desfasamento entre tensão e corrente, Z' a parte real e Z'' a parte imaginária da impedância, $|Z|$ a grandeza vetorial da impedância e $i = \sqrt{-1}$.

A utilização de baixas amplitudes em EI pretende evitar a perturbação do sistema onde pelo menos os processos de eletrodo possuem características manifestamente não lineares (veja-se por exemplo a equação de Butler-Volmer). Aliás, a utilização de diferentes amplitudes de sinal permite exatamente a separação entre processos lineares e não lineares, sendo uma das ferramentas usadas quando se colocam dúvidas sobre a origem fenomenológica da informação obtida.

A Figura II.3 apresenta um gráfico do tipo *Nyquist* de um óxido sólido hipotético gerado por um medidor de impedância. No diagrama os valores de impedância se distribuem com a faixa de frequência do aparelho formando três principais contribuições correlacionadas com o grão, o contorno de grão e o eletrodo. Os valores de frequências do diagrama são decrescentes da esquerda para a direita. O esquema apresentado pode não ser obtido com um ensaio único já que isto exigiria que as características dos processos de polarização (frequências de relaxação) coincidissem com o domínio de frequência disponível. Frequentes vezes consegue-se aceder à totalidade da informação explorando nomeadamente diferentes temperaturas de operação. Note-se que pelo menos as componentes resistivas dos vários processos possuem energias de ativação significativas, o que permite aceder a distintas componentes da resposta global explorando distintas temperaturas.

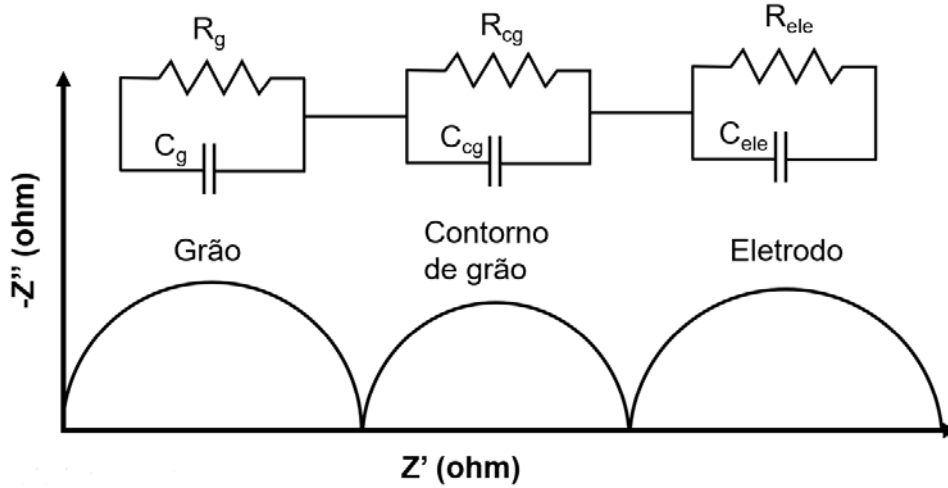


Figura II.3 Esquema de um diagrama de Nyquist indicando as três principais contribuições em uma medida típica em um sólido óxido e o seu respectivo circuito equivalente.

Um circuito equivalente corresponde a um modelo físico com resposta semelhante ao diagrama em análise. Este modelo estabelece uma relação de semelhança entre os fenômenos resistivos, capacitivos e indutivos e o comportamento real de um material/célula.

Os semicírculos ilustrados na Figura II.3 só conseguem ser diferenciados se for substancial a diferença de ordem de grandeza entre as capacitâncias correspondentes ao grão, contorno de grão e eletrodo. Na realidade as resistências associadas a estes contributos são frequentes vezes da mesma ordem de grandeza o que implica que as frequências de relaxação se diferenciem principalmente por efeito das diferentes capacitâncias (37).

A impedância de um circuito paralelo com um resistor ($Z_R=R$) e um capacitor ($Z_C=(i\omega C)^{-1}$) é dada pela (Equação (II.7)).

$$Z(\omega) = \frac{\frac{1}{R}}{(\omega C)^2 + \frac{1}{R^2}} - i \frac{\omega C}{(\omega C)^2 + \frac{1}{R^2}} \quad (\text{II.7})$$

onde C é a capacitância, R é a resistência.

Como já foi referido, frequentemente um capacitor é substituído por um elemento de fase constante (CPE) para descrever a não homogeneidade do sistema. A impedância de um CPE pode ser obtida a partir de (Equação (II.8)):

$$\frac{1}{Z} = (Q^0(\omega i)^N) \quad (\text{II.8})$$

onde Q^0 , em $S.s^N$, representa o valor numérico da admitância ($1/|Z|$) a $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$. Diferentemente de um capacitor ideal, o ângulo de fase da impedância do CPE é independente da frequência e tem valor $-(90N)^\circ$. Portanto, N é um fator angular e o seu valor delimita a similaridade com o capacitor ideal. Quando $N = 1$, $Q^0 = C$, e a impedância do CPE é a do capacitor puro ($1/Z = i\omega C$).

Sendo evidente o potencial da espectroscopia de impedância na caracterização de eletrólitos policristalinos tipo GDC, a situação torna-se mais complexa na presença de condutores mistos iônicos (diferentes espécies iônicas), iônicos e eletrônicos, e compósitos com uma fase condutora iônica e outra isolante. Ao longo dos anos têm sido desenvolvidos modelos tentativos de explicação dos resultados obtidos com este tipo de materiais. Porque neste trabalho se exploraram materiais com as mais diversas características elétricas, na linha das antes referidas, resumem-se em seguida alguns dos aspectos essenciais das diferentes situações.

Em compósitos semelhantes aos testados neste trabalho foi demonstrada a viabilidade de usar um circuito equivalente incluindo dois ramos paralelos correspondendo às características elétricas do óxido e do sal (20). Facilitam a validação desta análise a disparidade entre valores de condutividade das duas fases acima e abaixo da temperatura eutética. Na realidade, abaixo da temperatura eutética a fase com maior condutividade é o óxido e a espectroscopia de impedância permite observar o essencial da resposta elétrica desta fase isolada. Acima da temperatura eutética a fase com maior condutividade é o sal fundido e a resposta elétrica assemelha-se à desta fase isolada. Atendendo ao papel da microestrutura (percentagens de fases e percolação) no comportamento destes materiais podem-se mesmo identificar limitações microestruturais por análise das respostas elétricas dos compósitos relativamente a um comportamento ideal decorrente de uma simples combinação das propriedades das fases isoladas (19).

No caso de condutores mistos iônicos e eletrônicos importa considerar que o transporte eletrônico corresponde a um percurso paralelo ao transporte iônico. As consequências desta situação são uma alteração substancial nas ordens de grandeza dos vulgarmente designados arcos de grão e de contorno de grão observados nos espectros de impedância. Isto significa que esta designação perde a sua real validade (38,39).

No caso de compósitos com uma fase isolante, a presença desta fase implica a existência de efeitos específicos de bloqueio do transporte iônico que podem meso sobrepor-se ao efeito do contorno de grão. Mais uma vez é essencial especial cuidado na análise dos espectros de impedância deste tipo de materiais (40,41).

4.4.2. Metodologia experimental

Para possibilitar a caracterização elétrica das amostras por EI, eletrodos de ouro foram pintados nas amostras e sinterizados a 600-800 °C por períodos de tempo ajustados às características dos diferentes materiais. Muitos ensaios foram realizados em ar, mas em alguns casos optou-se pela exploração de uma gama alargada de pressões parciais de

oxigênio (pO_2), partindo de ar para atmosferas progressivamente mais redutoras. Estas medidas foram realizadas em um forno de atmosfera controlada com um sensor de YSZ (zircônia estabilizada com ítria) próximo a amostra para a medida da pressão parcial de oxigênio (pO_2). Uma mistura de gases $N_2 + 10\% H_2$ foi usada para preencher a atmosfera dentro do forno mudando o pO_2 de ar (0,21 atm) para aproximadamente 10^{-25} atm.

No caso das células planas especiais, duas configurações para as medidas foram utilizadas, uma envolvendo eletrodos na superfície do GDC separados por uma distância maior que a espessura do disco (esquema da Figura II.2), a outra usando uma célula padrão com eletrodos depositados em superfícies opostas.

As propriedades elétricas dos compósitos de NiO-GDC foram estudadas principalmente por espectroscopia de impedância no ar. Espectroscopia de impedância foi também usada para avaliar as propriedades elétricas dos filmes de LSM, LSC, LSCF e ouro depositados em eletrólitos com aditivos de sinterização. Fios de ouros foram usados diretamente nos filmes dos catodos, sem intervenção de nenhum outro tipo de coletor de corrente.

A espectroscopia de impedância recorreu a um HP 4284A LCR Meter, amplitude normal do sinal de 500 a 2000 mV, com frequências entre 20 Hz a 1 MHz, entre 100 - 750 °C. A análise dos resultados experimentais recorreu ao pacote de software Zview (Scribner Associates, Inc).

5. Técnica do eletrodo bloqueador iônico (polarização de Hebb-Wagner)

A EI a diferentes pressões parciais de oxigênio permite estimar valores de condutividade eletrônica se um material se comportar de acordo com o modelo detalhado na introdução deste trabalho (seção I, 2.2.). Contudo, isto só é válido se existir uma variação substancial de condutividade total com a pressão parcial de oxigênio, que possa ser assumida como decorrente da condutividade eletrônica. Esta solução possui alguma eficácia na avaliação da condutividade tipo n do GDC mas revela-se inútil na estimativa da condutividade do tipo p, já que mesmo nas condições mais oxidantes experimentalmente acessíveis (ar ou mesmo oxigênio puro), a condutividade p é muito menor do que a condutividade iônica (6,42,43). Sendo total o desconhecimento do efeito de sais como aditivos de sinterização na condutividade eletrônica, impunha-se recorrer a uma técnica mais poderosa de caracterização.

A técnica dos eletrodos bloqueadores iônicos, também conhecida como polarização de Hebb-Wagner, é uma técnica simples envolvendo a aplicação de uma tensão contínua. Esta técnica foi primeiro utilizada caracterizando eletrólitos baseados em zircônia (44), e

permite conhecer a magnitude da componente eletrônica da condutividade do sólido iônico a ser inspecionado (45,46).

Um eletrodo bloqueador é usado para inibir o suprimento das espécies iônicas móveis no catodo da célula, de modo que a tensão aplicada origina exclusivamente corrente eletrônica. Utilizando um circuito equivalente de corrente contínua para um condutor misto iônico e eletrônico (Figura II.4) pode-se relacionar a densidade de corrente eletrônica ($J_e = I_e/S$, com S a área da seção transversal) com a condutividade eletrônica (σ_e) e a força motriz (V^o , voltagem termodinâmica associada a um gradiente de atividade química de oxigênio), situação decorrente de uma condição (corrente iônica nula, $I_o = 0$) imposta pelo eletrodo bloqueador (Equação (II.9)).

$$J_e dx = \sigma_e dV^o \quad (II.9)$$

Na Equação (II.9)

$$dV^o = \left(\frac{RT}{4F} \right) d \ln pO_2 \quad (II.10)$$

$$\sigma_e = \sigma_{n,o} pO_2^{-1/4} + \sigma_{p,o} pO_2^{-1/4} \quad (II.11)$$

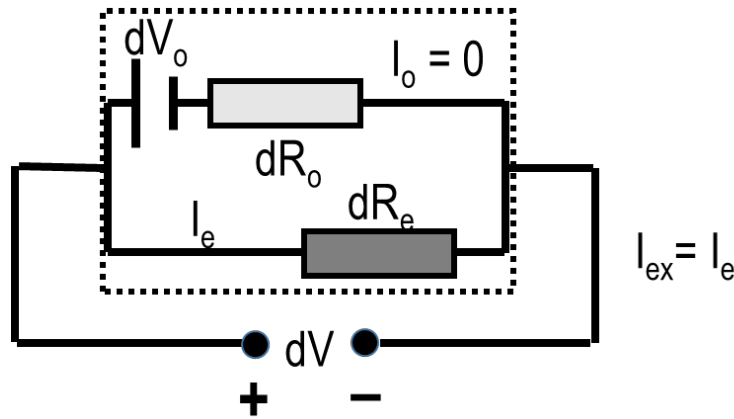


Figura II.4 Circuito equivalente correspondente a uma célula de espessura infinitesimal (região dentro da caixa a pontilhada) usada no método do eletrodo bloqueador. Encontram-se também indicadas condições específicas deste tipo de ensaio, onde a corrente no circuito exterior (I_{ex}) iguala a corrente eletrônica na célula (I_e), já que o transporte iônico se encontra impedido ($I_o=0$). O significado dos restantes símbolos pode ser encontrado no texto.

onde $\sigma_{n,o}$ e $\sigma_{p,o}$ são as contribuições (condutividades) do tipo n e tipo p extrapoladas para a unidade da pressão parcial de oxigênio. R e F são as constantes universal dos gases e de Faraday respectivamente, e T a temperatura absoluta.

A combinação das Equações (II.9), (II.10) e (II.11) permite obter a dependência entre a densidade de corrente eletrônica e a pressão parcial de oxigênio (Equação (II.12)):

$$J_e = \left(\frac{RT}{LF}\right) \left[\sigma_n^* \left(e^{\frac{VF}{RT}} - 1 \right) + \sigma_p^* \left(1 - e^{\frac{VF}{RT}} \right) \right] \quad (\text{II.12})$$

onde V é a tensão aplicada, σ_n^* e σ_p^* são a condutividade dos elétrons e dos buracos na pressão parcial de oxigênio do eletrodo de referência e L a espessura da amostra.

A técnica de polarização Hebb-Wagner foi usada para analisar a condutividade do tipo p e n dos eletrólitos sólidos em temperaturas entre 600 e 750 °C. A configuração usual pode ser encontrada em trabalhos na literatura (46,47) e é esquematizada na Figura II.5. Cada amostra teve o eletrodo positivo em contato com o ar enquanto um disco de alumina denso foi selado com vidro contra o outro lado da amostra para formar o eletrodo (negativo) bloqueador de íons. Uma fonte dc (Yokogawa 7651) foi usada para assegurar uma tensão constante e um multímetro (PeakTech 4000) foi usado para medir a corrente resultante. Incrementos de tensão de 20 a 50 mV foram usados ao longo de toda faixa de tensão até o pico máximo de 0,8 V para garantir um número significativo de pontos em regiões de dominância de condutividade do tipo p e n. Cada leitura foi obtida depois de um tempo de estabilização usual de aproximadamente 10-15 min.

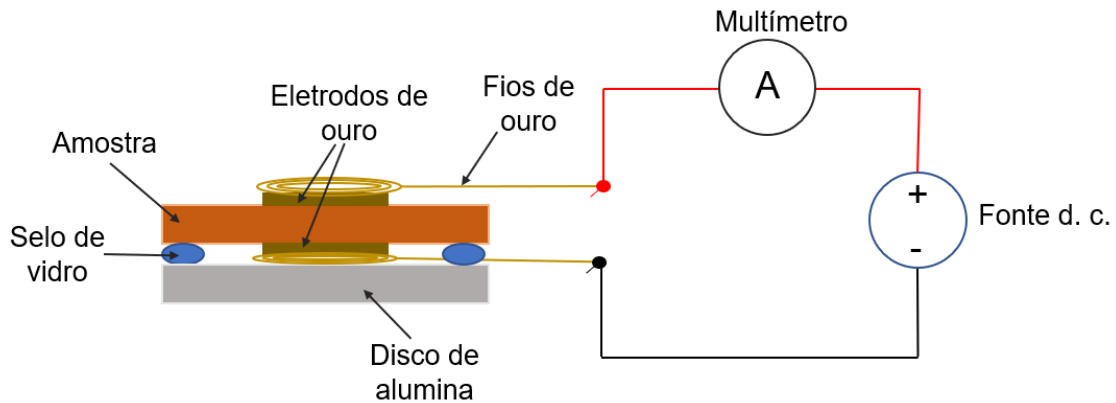


Figura II.5 Esquema da montagem da técnica de polarização Hebb-Wagner.

REFERÊNCIAS

1. Kleinlogel CM, Gauckler LJ. Mixed electronic-ionic conductivity of cobalt doped cerium gadolinium oxide. *J Electroceramics*. 2000;5(3):231–43.
2. Kleinlogel C, Gauckler LJ. Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions. *Solid State Ionics*. 2000;135:567–73.
3. Kleinlogel C, Gauckler LJ. Sintering of nanocrystalline CeO_2 ceramics. *Adv Mater*. 2001;13(14):1081–5.
4. Fagg DP, Pe D, Nu P, Kharton V V, Frade JR. The effect of cobalt oxide sintering aid on electronic transport in $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ electrolyte. *Electrochim Acta*. 2003;48:1023–9.
5. Pérez-Coll D, Núñez P, Abrantes JCC, Fagg DP, Kharton VV, Frade JR. Effects of firing conditions and addition of Co on bulk and grain boundary properties of CGO. *Solid State Ionics*. 2005;176(37–38):2799–805.
6. Fagg DP, Kharton V V, Frade JR. p-Type electronic transport in $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$: the effect of transition metal oxide sintering aids. *J Electroceramics*. 2002;9(3):199–207.
7. Hari Prasad D, Park SY, Ji H, Kim H-R, Son J-W, Kim B-K, Lee H-W, Lee J-H. Cobalt oxide co-doping effect on the sinterability and electrical conductivity of nano-crystalline Gd-doped ceria. *Ceram Int*. 2012;38:S497–500.
8. Ayawanna J, Wattanasiriwech D, Wattanasiriwech S, Aungkavattana P. Effects of cobalt metal addition on sintering and ionic conductivity of Sm(Y)-doped ceria solid electrolyte for SOFC. *Solid State Ionics*. 2009;180:1388–1394.
9. Jud E, Gauckler LJ. The effect of cobalt oxide addition on the conductivity of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$. *J Electroceramics*. 2005;15:159–66.
10. Maheshwari A, Wiemhöfer H-D. Optimized mixed ionic-electronic conductivity in two-phase ceria-zirconia composite with cobalt oxide and Na_2CO_3 as suitable additives. *J Mater Chem A*. 2016;4(12):4402–12.
11. Cela B, Macedo DA, Souza GL, Martinelli AE, Nascimento RM, Paskocimas CA. NiO-CGO in situ nanocomposite attainment: One step synthesis. *J Power Sources*. 2011;196(5):2539–44.
12. Macedo DA, Souza GL, Cela B, Paskocimas CA, Martinelli AE, Figueiredo FMHLR, Marques FMB, Nascimento . A versatile route for the preparation of Ni–CGO cermets from nanocomposite powders. *Ceram Int*. 2013;39(4):4321–8.

13. Grilo JPF, Moura CG, Macedo DA, Rajesh S, Figueiredo FMHLR, Marques FMB, Nascimento RM. Effect of composition on the structural development and electrical conductivity of NiO-GDC composites obtained by one-step synthesis. *Ceram Int.* 2017;43(12):8905–11.
14. Araújo AJM, Grilo JPF, Loureiro FJA, Campos LFA, Paskocimas CA, Nascimento RM, Macedo DA. Designing experiments for the preparation of Ni-GDC cermets with controlled porosity as SOFC anode materials: effects on the electrical properties. *Ceram Int.* 2018;44(18):23088–93.
15. Grilo JPF, Macedo DA, Nascimento RM, Marques FMB. Assessment of NiO-CGO composites as cermet precursors. *Solid State Ionics.* 2018;321:115–21.
16. Rajesh S, Macedo DA, Nascimento RM, Souza GL, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. One-step synthesis of composite electrolytes of Eu-doped ceria and alkali metal carbonates. *Int J Hydrogen Energy.* 2013;38(36):16539–45.
17. Rondão AIB, Martins NCT, Patrício SG, Marques FMB. Ionic transport in (nano)composites for fuel cells. *Int J Hydrogen Energy.* 2016;41(18):7666–75.
18. Rondão AIB, Patrício SG, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Role of gas-phase composition on the performance of ceria-based composite electrolytes. *Int J Hydrogen Energy.* 2013;38(14):5497–506.
19. Rondão AIB, Patrício SG, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Impact of ceramic matrix functionality on composite electrolytes performance. *Electrochim Acta.* 2013;109:701–9.
20. Rondão AIB, Patrício SG, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Composite electrolytes for fuel cells: long-term stability under variable atmosphere. *Int J Hydrogen Energy.* 2014;39(10):5460–9.
21. Patrício SG, Papaioannou E, Zhang G, Metcalfe IS, Marques FMB. High performance composite CO₂ separation membranes. *J Memb Sci.* 2014;471:211–8.
22. Patrício SG, Soares CMC, Santos CFN, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Ceria-based substrates for CO₂ separation membranes. *Solid State Ionics.* 2014;262:248–252.
23. Soares CMC, Patrício SG, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Relevance of the ceramic content on dual oxide and carbonate-ion transport in composite membranes. *Int J Hydrogen Energy.* 2014;39:5424–32.

24. Ferreira ASV, Saradha T, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Compositional and microstructural effects in composite electrolytes for fuel cells. *Int J Energy Res.* 2011;35:135–47.
25. Saradha T, Ferreira ASV, Patrício SG, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Performance of homogeneous and layered ceria/carbonate composite electrolytes. *Int J Hydrogen Energy.* 2012;37:7235–41.
26. Martins NCT, Rajesh S, Marques FMB. Synthesis and electrochemical assessment of $\text{Ce}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ ceramics and derived composite electrolytes. *Mater Res Bull.* 2015;70:449–55.
27. Loureiro FJA, Rajesh S, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Stability of metal oxides against Li/Na carbonates in composite electrolytes. *RSC Adv.* 2014;4(104):59943–52.
28. Ferreira AS V, Soares MC, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Intrinsic and extrinsic compositional effects in ceria/carbonate composite electrolytes for fuel cells. *Int J Hydrogen Energy.* 2011;36:3704–11.
29. Zhou D, Eames P. Thermal characterisation of binary sodium/lithium nitrate salts for latent heat storage at medium temperatures. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2016;157:1019–25.
30. Cela B, Macedo DA, Souza GL, Martinelli AE, Nascimento RM, Paskocimas CA. NiO–CGO in situ nanocomposite attainment: one step synthesis. *J Power Sources.* 2011;196(5):2539–44.
31. Pereira JRS, Rajesh S, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Composite electrodes for ceria-carbonate intermediate temperature electrolytes. *Electrochim Acta.* 2013;90:71–9.
32. Wenk HR, Matthies S, Lutterotti L. Texture analysis from diffraction spectra. *Mater Sci Forum.* 1994;157–162:473–80.
33. Ferrari M, Lutterotti L. Method for the simultaneous determination of anisotropic residual stresses and texture by x-ray diffraction. *J Appl Phys.* 1994;76(11):7246–55.
34. de Keijser TH, Langford JI, Mittemeijer EJ, Vogels ABP. Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening. *J Appl Crystallogr.* 1982;15:308–14.
35. Delhez R, de Keijser TH, Langford JI, Louer D, Mittemeijer EJ, Sonneveld EJ. Crystal imperfection broadening and peak shape in the Rietveld method. In: Young RA, editor.

- The Rietveld Method. Oxford: Oxford University Press; 1993. p. 132–66.
36. Bauerle JE. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. *J Phys Chem Solids*. 1969;30(12):2657–70.
 37. Balazs GB, Glass RS. ac impedance studies of rare earth oxide doped ceria. *Solid State Ionics*. 1995;76(1–2):155–62.
 38. Gomes E, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Mixed conduction induced by grain boundary engineering. *J Eur Ceram Soc*. 2006;26(14):2991–7.
 39. Gomes E, Marques FMB, Figueiredo FMHLR. Microstructural effects on the electrical properties of grain boundary Fe-doped LSGM. *Solid State Ionics*. 2008;179(27–32):1325–8.
 40. Marcomini RF, de Souza DPF, Kleitz M, Dessemond L, Steil MC. Blocking Effect of ZnO in YSZ/ZnO Composites. *ECS J Solid State Sci Technol*. 2012;1(6):N127–34.
 41. Dessemond L, Muccillo R, Hénault M, Kleitz M. Electric conduction-blocking effects of voids and second phases in stabilized zirconia. *Appl Phys*. 1993;57:57–60.
 42. Neuhaus K, Baumann S, Dolle R, Wiemhöfer H-D. Effect of MnO₂ concentration on the conductivity of Ce_{0.9}Gd_{0.1}Mn_xO_{2-δ}. *Crystals*. 2018;8(1):40.
 43. Neuhaus K, Dolle R, Wiemhöfer H-D. Assessment of the effect of transition metal oxide addition on the conductivity of commercial Gd-doped ceria. *J Electrochem Soc*. 2018;165(7):F533–42.
 44. Patterson JW, Bogren EC, Rapp RA. Mixed conduction in Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85} and Th_{0.8}Y_{0.15}O_{1.925} solid electrolytes. *J Electrochem Soc*. 1967;114(7):752–8.
 45. Villas-Boas LA, Figueiredo FMHLR, Souza DPF, Marques FMB. Zn as sintering aid for ceria-based electrolytes. *Solid State Ionics*. 2014;262:522–5.
 46. Marques RMC, Marques FMB, Frade JR. Characterization of mixed conductors by dc techniques. Part II: Experimental results. *Solid State Ionics*. 1994;73:27–34.
 47. Marques RMC, Marques FMB, Frade JR. Characterization of mixed conductors by dc techniques. Part I: Theoretical solutions. 1994;73:15–25.

SEÇÃO III

PREFÁCIO DOS RESULTADOS

"I was taught that the way of progress was neither swift nor easy."

Marie Curie

SEÇÃO III

PREFÁCIO DOS RESULTADOS

Nas seções seguintes proceder-se-á à apresentação e análise dos principais resultados obtidos. Os resultados foram agrupados de acordo com a individualidade de cada abordagem, atendendo aos múltiplos assuntos abordados, com destaque inicial para o papel dos aditivos de sinterização no comportamento elétrico do contorno de grão e condutividade eletrônica do GDC, seguindo-se o estudo de compósitos e precursores de cermets. Alguns desses resultados já se encontram publicados, outros estão em submissão. Embora as seções sigam de perto a estrutura das publicações, foram feitas adaptações de conteúdo consideradas convenientes. São os seguintes os resumos das seções principais:

1. Desempenho do GDC com carbonatos de metais alcalinos como aditivos de sinterização

Eletrólitos de óxido de cério dopado com Gd (GDC, 10% atômico de Gd) foram preparados utilizando uma mistura eutética de carbonatos de Na e Li (NLC – 0, 1, 3 e 5% em mol) recorrendo a duas rotas de processamento (cerâmica e sintética). A caracterização estrutural e microestrutural não apresentou nenhuma evidência de solubilidade dos cátions metálicos alcalinos na rede do GDC. Materiais sinterizados a 1100 °C/4 h apresentaram densificação e microestruturas similares aquelas obtidas a partir dos pós comercial de GDC sinterizados a 1500 °C/4 h. Espectroscopia de impedância em ar (200 – 600 °C) e em função da pressão parcial de oxigênio (de 0,21 a aproximadamente 10^{-25} atm, 600 – 750 °C) mostraram que a condutividade total dos materiais preparados pela rota química excedeu a condutividade do GDC comercial devido a maior condutividade do contorno de grão. A condutividade do tipo-n dos materiais com NLC foi também levemente maior do que para o GDC puro. O papel do aditivo de sinterização e das rotas de processamento é discutido levando em consideração a decomposição e a volatilização dos sais alcalinos.

2. Condutividade eletrônica no GDC com adição de sais

Amostras de óxido de cério dopado com Gd (GDC, $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$) com misturas eutéticas de Na_2CO_3 e Li_2CO_3 (NLC), ou K_2CO_3 , Na_2CO_3 e Li_2CO_3 (KNLC) como aditivos de sinterização (5% em mol) foram estudadas em comparação com GDC puro e GDC dopado com cobalto. Os eletrólitos com sais alcalinos e com Co alcançaram densificação acima de 95% quando sinterizados a 1100 °C, valores comparáveis ao do GDC sinterizado a 1500 °C e mais de 20% maior do que o GDC sinterizado a 1100 °C. Os padrões de difração de raios-X dos pós mostraram somente picos típicos da estrutura fluorita do GDC sem nenhuma

modificação da rede, e a análise microestrutural sugeriu uma distribuição homogênea das quantidades residuais dos aditivos de sinterização. As propriedades elétricas de todos os materiais foram estudadas por espectroscopia de impedância em ar entre 200 – 750 °C. Materiais com NLC e KNLC apresentaram uma condutividade iônica total similar ao do GDC a 600 °C em ar. As medidas de polarização de Hebb-Wagner, usadas para analisar o impacto dos aditivos de sinterização na condutividade eletrônica do tipo-n e tipo-p do GDC (600 – 750 °C), mostrou que adições de NLC e o KNLC diminuíram a condutividade-p do GDC enquanto adições de Co proporcionaram o efeito oposto. A eficácia dos metais alcalinos em produzir eletrólitos baseados em GDC a temperaturas mais baixas com propriedades de transporte iônicas e eletrônicas competitivas é aqui confirmada.

3. Ajuste do contorno de grão por infiltração de sais em eletrólitos baseados em céria

Amostras densas de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (GDC) previamente sinterizadas (1500 °C, 4 h) foram cobertas e tratadas termicamente entre 600 e 800 °C (0,5-2 h) com misturas eutéticas de Na_2CO_3 e Li_2CO_3 (NLC). O desempenho elétrico destas membranas foi estudado com respeito a alguns materiais de referência (GDC puro e GDC+NLC preparados por síntese química). A análise microestrutural das amostras que foram impregnadas com NLC sugere uma migração da fase fundida para o interior das amostras de GDC via contornos de grãos. As propriedades elétricas das amostras tratadas com NLC mostraram uma melhoria significativa da condutividade do contorno de grão com a duração do tratamento térmico e temperatura. O desempenho elétrico observado excedeu a performance do GDC com NLC (5% em mol) preparado por uma rota química, que por sua vez já apresentou melhor performance do que o GDC puro. Estas mudanças mostraram que o desempenho do contorno pode ser positivamente alterado por ações locais dos sais fundidos, abrindo possibilidades de ajustes do contorno de grão em eletrólitos cerâmicos densos já sinterizados.

4. Propriedades elétricas de compósitos e o impacto da rota de processamento

Foram preparados e testados diferentes compósitos à base de GDC e NLC, incluindo o recurso a diferentes rotas de preparação (química e cerâmica, um ou mais tratamentos térmicos, incluindo diferentes temperaturas máximas de processamento). Como referência também foram preparados materiais com base em LiAlO_2 , cerâmico de uso corrente como matriz de MCFCs. Estes materiais foram sujeitos a caracterização estrutural, microestrutural e elétrica (por espectroscopia de impedância em ar). Um conjunto limitado de composições foi também alvo de medições de condutividade elétrica total na gama 600-750 °C, a diferentes pressões parciais de oxigênio, incluindo como extremos ar ($p\text{O}_2=0,21$ atm) e hidrogênio

diluído em nitrogênio ($pO_2 < 10^{-25}$ atm). Os resultados obtidos permitiram confirmar a possibilidade de modificar/otimizar a percolação da fase cerâmica por via da rota de processamento. Na gama de temperaturas de operação das IT-SOFCs compósitos de GDC com NLC com uma matriz cerâmica mecanicamente robusta exibem uma condutividade iônica total fortemente influenciada pelo contributo do sal fundido. Apesar disto, nestes materiais, o cerâmico é determinante no surgimento de uma componente significativa de condutividade eletrônica em condições redutoras.

5. Avaliação de compósitos NiO-GDC como precursores de cermet

Pós compósitos de $NiO-Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ (NiO-GDC) produzidos por uma rota química em uma etapa (*one step*) foram avaliados como precursores de anodos de células a combustível. Compósitos de NiO-GDC foram preparados por prensagem uniaxial seguida de sinterização a 1400 °C por 4 h. Foram também preparados e testados materiais similares obtidos por mistura mecânica convencional utilizando pós comerciais. A estrutura e o tamanho de cristalito do material calcinado foram investigados por difração de raios-X (XRD) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). As propriedades elétricas de todos os materiais foram devidamente estudas por espectroscopia de impedância (em ar e em mistura de gases $N_2 + O_2$). A magnitude total e relativa dos arcos de impedância observados nos espectros de impedância a baixa temperatura pode ser usada para avaliar características microestruturais, devido ao papel variável do NiO como caminho eletrônico bem percolado ou uma fase dispersa bloqueadora de íons. A condutividade superior dos materiais preparados por *one step* foi interpretada como consequência da presença de uma rede bem conectada e homogeneamente distribuída de grãos de NiO, como confirmado por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Já foi antes referido que alguns anexos complementam a apresentação e discussão de resultados. Trata-se de um conjunto de frentes de trabalho que se podem considerar incompletas por limitações de tempo, mas que originaram informação suficientemente importante, justificando a sua compilação e apresentação. Os referidos anexos incluem:

Anexo A - GDC com adição de misturas eutéicas de nitratos e carbonatos

Anexo B - Comportamento elétrico do contorno de grão

Anexo C - Desempenho de catodos em eletrólitos baseados em GDC com adição de sais

SEÇÃO IV

DESEMPENHO DO GDC COM CARBONATOS DE METAIS ALCALINOS COMO ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO

“O mundo é formado não apenas pelo que já existe, mas pelo que pode efetivamente existir”

Milton Santos

SEÇÃO IV

DESEMPENHO DO GDC COM CARBONATOS DE METAIS ALCALINOS COMO ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO

1. Introdução

O óxido de cério dopado com Gd e Sm (GDC e SDC, respectivamente) é frequentemente mencionado como eletrólito promissor para aplicação em Células a Combustíveis de Óxido Sólido a Temperaturas Intermediárias (IT-SOFC, do inglês *Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells*). A maior vantagem destes materiais sobre a YSZ (zircônia estabilizada com ítria), que é considerado o eletrólito de referência, é a maior condutividade em temperaturas próximas a 800 °C. No entanto, em atmosferas anódicas, o Ce^{4+} é parcialmente reduzido a Ce^{3+} , o que promove uma expansão na rede deste material que origina incompatibilidade entre o eletrólito e os eletrodos adjacentes. Curvatura da célula e trincas/fraturas são consequências previsíveis. A redução parcial do Ce^{4+} também promove internamente curto circuitos eletrônicos o que diminui a tensão de circuito aberto da célula (1–6). Estes problemas explicam a tendência para diminuir a temperatura de trabalho das SOFC a 600 °C ou menos.

Eletrólitos sem porosidade aberta são utilizados para evitar o contato entre o combustível e o ar de uma SOFC. Para atingir a densificação necessária para um eletrólito de uma SOFC, os materiais baseados em céria precisam de temperaturas tão elevadas quanto 1400 – 1500 °C. A utilização de pós altamente reativos obtidos por rotas sintéticas é geralmente uma alternativa para diminuir a temperatura de sinterização dos eletrólitos a base de céria (7–12). Recentemente também foi demonstrado que sob atmosfera redutora a temperatura de sinterização destes materiais diminui. A redução parcial do Ce^{4+} origina uma leve expansão na rede que facilita o transporte do cátion dopante de menor mobilidade (13,14).

Independentemente destas abordagens os aditivos de sinterização são ainda mais atraentes devido ao conceito simples subjacente. A formação de uma fase líquida a temperaturas moderadas facilmente assiste os processos de difusão de massa durante o processo de sinterização. Os principais grupos de aditivos de sinterização geralmente explorados incluem os metais de transição (e.g., Co, Fe, Mn) ou metais alcalinos (e.g., Na ou Li). Os metais de transição podem ser adicionados sob a forma de sais (geralmente nitratos, que se decompõem facilmente a óxido com o aumento da temperatura) ou óxidos. Já os metais alcalinos podem ser adicionados como sais, carbonatos e nitratos. Utilizando aditivos, as temperaturas de sinterização podem diminuir a cerca de 1000 – 1100 °C (15–38).

Materiais preparados com metais de transição são largamente estudados (e.g., grão, contorno de grão, condutividade iônica e eletrônica). Ao contrário, as informações são limitadas com respeito aos sais de metais alcalinos (38–42). Como exemplo, só recentemente foi considerado em detalhe o impacto dos sais como aditivos na condutividade eletrônica, mostrando que os sais de metais alcalinos podem diminuir a condutividade do tipo p do GDC (42).

Levando-se em consideração o GDC e SDC, os sais de metais alcalinos mais estudados são os nitratos e carbonatos de Li (39,40), com características bastante díspares. Enquanto os nitratos têm um baixo ponto de fusão (264 °C) podendo se decompor a óxidos facilmente (650 – 750 °C), os carbonatos fundem a temperaturas mais elevadas (723 °C) e, portanto, decompõem-se a temperaturas próximas a 900 °C. Precursores e rotas de processamento distintas usadas na preparação destes materiais impedem uma avaliação significativa da sua eficácia. Contudo, as temperaturas de sinterização sempre foram consideradas relevantes com respeito a condutividade do grão e contorno de grão (39,40).

Os cátions dos aditivos de sinterização podem interagir de diferentes maneiras com a fase dominante. Como exemplo, o Li^+ tem raio catiônico muito similar ao do Ce^{4+} (43). Portanto, a possibilidade de solubilidade parcial na rede da céria não pode ser excluída e isso pode impactar na condutividade do grão deste material. De acordo com a literatura, o impacto dos aditivos baseados em Li varia desde a queda da condutividade total até um aumento expressivo (ordens de magnitude) da condutividade do contorno de grão quando comparado a eletrólitos puros.

Como alternativa ao uso de sais baseados em Li, o único trabalho com a utilização de Na_2CO_3 (temperatura de fusão 851 °C) envolveu grandes frações de volume deste sal (40% em volume), originando um compósito com céria dopada com Ca ao invés de um material cerâmico policristalino (41). Outros materiais com diferentes sais (incluindo misturas eutéticas) são também descritos na literatura. Contudo, esses contêm grandes frações volumétricas da mistura eutética de sais, sendo melhor descritos como compósitos com uma matriz cerâmica impregnada com os sais fundidos, como nas Células a Combustíveis de Carbonatos Fundidos (44,45). Estes materiais serão ignorados neste capítulo.

No geral, trabalhos reportando o uso de sais de metais alcalinos como aditivos de sinterização são escassos. Apesar de serem díspares, estes resultados são interessantes e merecem a devida atenção. A utilização da mistura eutética carbonatos de Na e Li (NLC, ponto de fusão ≈ 500 °C) como aditivo de sinterização é inédita e neste trabalho faz-se um apanhando do impacto destes sais nas propriedades eletroquímicas dos eletrólitos de GDC. Neste capítulo será discutido o impacto do NLC na densificação, condutividade iônica e

eletrônica, informações que estão em falta em trabalhos anteriores (39,40). Por último, para avaliar o papel efetivo das rotas de processamento no desempenho dos materiais, composições similares foram preparadas usando duas rotas, uma química e outra cerâmica tradicional.

O procedimento experimental foi oportunamente apresentado. Recordam-se aqui somente os acrônimos dos materiais envolvidos nesta parte deste trabalho (GDCxM ou GDCxS). Estes acrônimos incluem uma referência a sua composição nominal ($x = 0, 1, 3$ e 5% em mol) e o símbolo M e S indica o tipo de rota, mecânica ou sintética (e.g., GDC5M é usado para o GDC com 5% em mol de NLC preparado por rota mecânica). A lista completa com os acrônimos pode ser encontrada na Tabela IV.1.

Tabela IV.1 Composição, precursores, condições de processamento e acrônimos dos eletrólitos baseados em GDC.

Acrônimo	NLC (% em mol)	Precursor	Processamento	Calcinação	Sinterização
GDC	0	Pó comercial, 10% atômico Gd		-	1500 °C/4 h
GDC0M	0	GDC + Na ₂ CO ₃ :Li ₂ CO ₃ razão molar 48:52	M - Mecânico (moagem)	-	900-1100 °C/4 h
GDC1M	1				
GDC3M	3				
GDC5M	5				
GDC0S	0	Nitratos de Ce + Gd + Na ₂ CO ₃ :Li ₂ CO ₃ razão molar 48:52	S – Síntese química	450 °C/1 h	900-1100 °C/4 h
GDC1S	1				
GDC3S	3				
GDC5S	5				

2. Resultados e discussão

2.1. Caracterização estrutural e microestrutural

As Figuras IV.1A e IV.1B mostram os padrões das amostras sinterizadas a 1100 °C (pós) utilizando ambas as rotas de processamento. Todas os padrões se encaixam nas características da estrutura tipo fluorita do Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} (28795 ICSD, *Inorganic Crystal Structure Database*) sem evidência de nenhuma fase secundária. Todos os parâmetros de rede estão em uma faixa similar para materiais preparados por ambas as rotas (Tabela IV.2). As pequenas flutuações nos valores não apresentaram nenhuma tendência com respeito a composição nominal nem em relação as rotas de processamento. Enquanto Li⁺ pode facilmente se encaixar nos requisitos de tamanho em uma possível posição substitucional com respeito ao Ce⁴⁺, o Na⁺ apresenta uma considerável incompatibilidade de tamanho (raios para coordenação VIV: 97 pm (Ce⁴⁺), 92 pm (Li⁺) e 118 pm (Na⁺) (43)). A possibilidade da

solubilidade do Na na rede da céria já foi levantada (48), mas não foi confirmada na presente caracterização estrutural. Um cátion grande em uma posição substitucional seria responsável por uma notável expansão da rede. A falta de uma tendência clara na mudança do parâmetro de rede com respeito a composição e a rota de processamento sugere uma solubilidade mínima na rede.

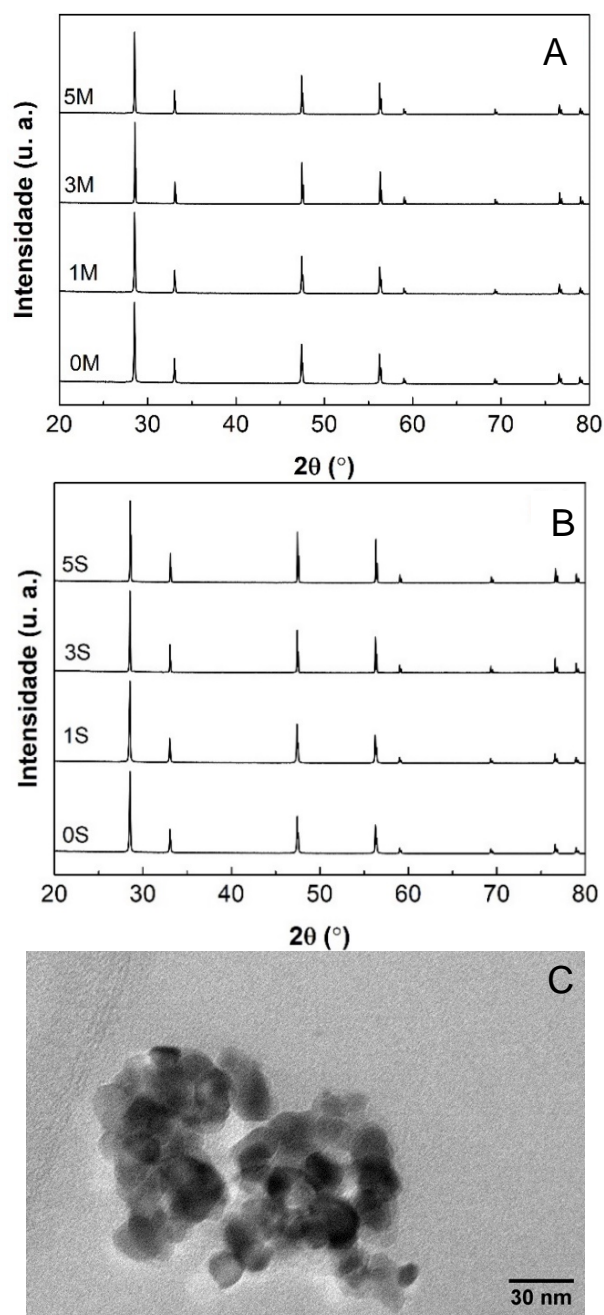


Figura IV.1. Padrão de XRD dos pós (A) GDCxM e (B) GDCxS (com $x = 0, 1, 3$ e 5% em mol); (C) Imagem de TEM das partículas do precursor GDC5S.

Tabela IV.2 Tamanho do cristalito (precursores), parâmetros de rede (pós) e tamanho de grão (após queima a 1100 °C/4 h) dos eletrólitos baseados em GDC preparados por rotas distintas (S – síntese química e M – moagem)

Acrônimo	Tamanho de cristalito (nm)		Parâmetro de rede (Å)		Tamanho de grão (µm)	
	S	M	S	M	S	M
GDC0_	13,6	109	5,419(7)	5,419(0)	0,38 ± 0,02	0,54 ± 0,01
GDC1_	12,4	99,4	5,419(3)	5,419(0)	0,52 ± 0,01	0,65 ± 0,06
GDC3_	20,7	77,3	5,419(4)	5,419(2)	1,78 ± 0,07	1,91 ± 0,04
GDC5_	17,9	57,0	5,420(7)	5,419(0)	2,63 ± 0,07	1,87 ± 0,04

A Figura IV.1C mostra a imagem de TEM das partículas do precursor com 5% em mol de NLC preparado por síntese química. O tamanho de cristalito é por volta de 20 nm, assim como para as composições restantes preparadas por essa rota. Essa observação é consistente com os valores estimados por refinamento Rietveld e muito menor do que os dos pós baseados na rota alternativa (Tabela IV.2).

A Figura IV.2 mostra a densificação de todos os materiais preparados utilizando ambas as rotas. A densificação das amostras sem NLC preparadas por rota química é superior, o que confirma a elevada reatividade do pó. A densificação baixa das amostras com 1% em mol de NLC é confirmada e reproduzível. Isto parece indicar que com menores e dispersas adições de NLC a eficácia do aditivo como criador de caminhos de difusão para a sinterização é baixa.

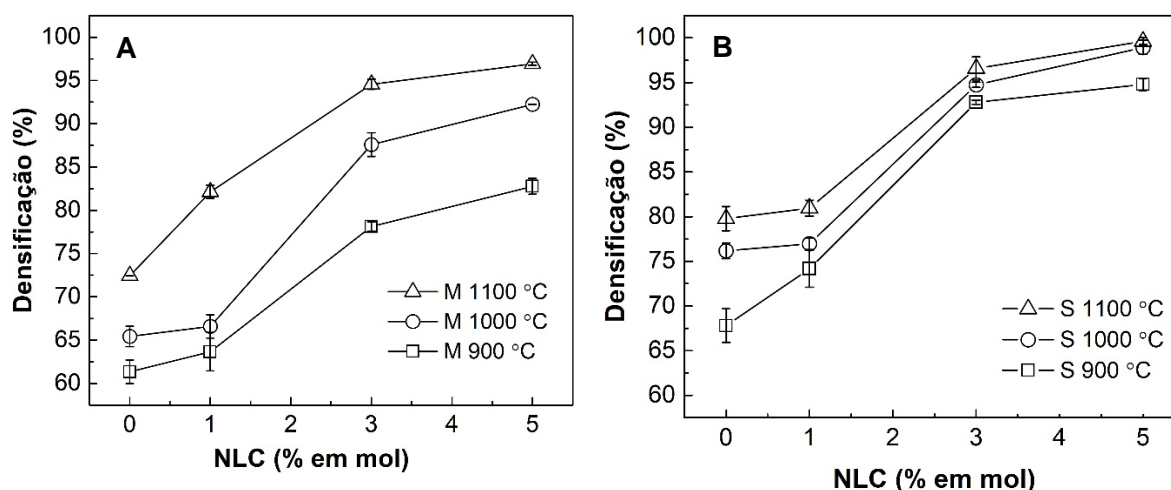


Figura IV.2. Densificação das amostras de GDCxM (A) e GDCxS (B) sinterizadas entre 900 e 1100 °C por 4 h.

Com NLC (3 a 5% em mol) a vantagem global da rota química com respeito a densificação é novamente notável. O GDC5S facilmente alcança os 95% de densificação a 1000 °C (interessante para um eletrólito de SOFC), enquanto o GDC5M precisa 1100 °C para

alcançar o mesmo valor. Além disso, a vantagem de utilizar NLC com respeito aos pós usuais é significativa. Com o pó de GDC referência só foi possível obter 95% de densificação a 1500 °C por 4 h. Temperaturas de sinterização mais elevadas são geralmente necessárias para sinterizar os materiais baseados em céria, mesmo quando processados por rotas químicas (7–11). Com respeito a densificação, o NLC apresentou resultados comparáveis a eficácia de sais com baixa temperatura de fusão como o LiNO_3 (40).

A atividade do NLC fundido como aditivo de sinterização a temperaturas moderadas foi confirmada tratando partículas separadas de GDC comercial em um banho de NLC a 800 °C por 1 h, utilizando um cadinho de céria inerte. As partículas resultantes foram separadas do NLC através do uso de HCl diluído. A Figura IV.3 mostra imagens de TEM das partículas antes e depois do tratamento térmico com NLC. O tamanho das partículas de GDC cresceu com o tratamento, passando de 100 nm para cerca de duas vezes este valor. O NLC fundido facilita o mecanismo de transferência de massa permitindo o crescimento das partículas de GDC (38).

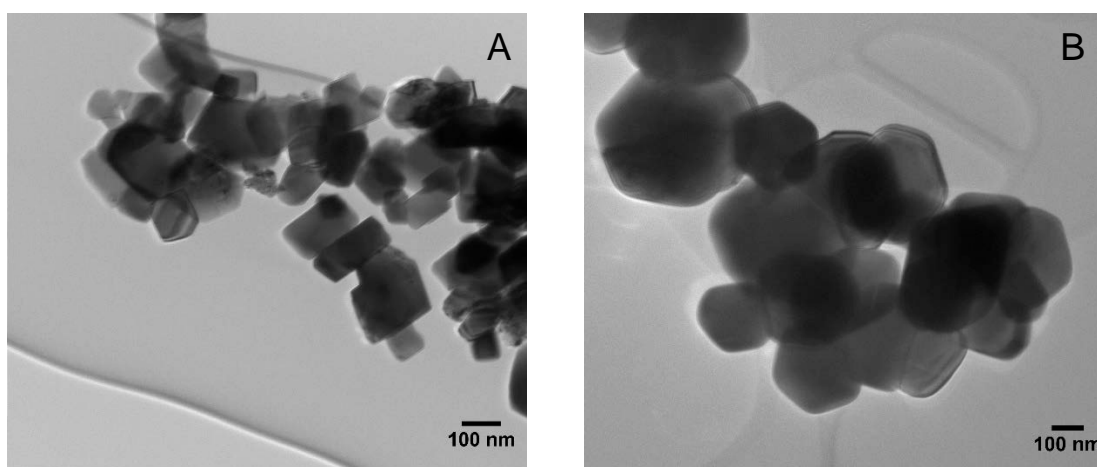


Figura IV.3. Imagens de TEM de partículas de GDC comercial (A) antes e (B) depois do tratamento térmico com NLC fundido a 800 °C por 1 h.

A Figura IV.4 mostra microestruturas das amostras de GDC com 3 e 5% em mol de NLC, preparadas por ambas as rotas, todas sinterizadas a 1100 °C. Para os materiais com 3% em mol de NLC os tamanhos de grão foram similares. No entanto, foi observado um tamanho de grão levemente maior para o GDC5S em comparação com o GDC5M (Figura IV.4B versus IV.4D e Tabela IV.2). Com o aumento da concentração de NLC materiais baseados na rota química apresentaram crescimento de grão muito maior (0,38/2,63 μm e 0,54/1,87 μm para 0 e 5% em mol respectivamente). Isto confirma que o NLC claramente facilitou o transporte de massa durante a sinterização dos pós.

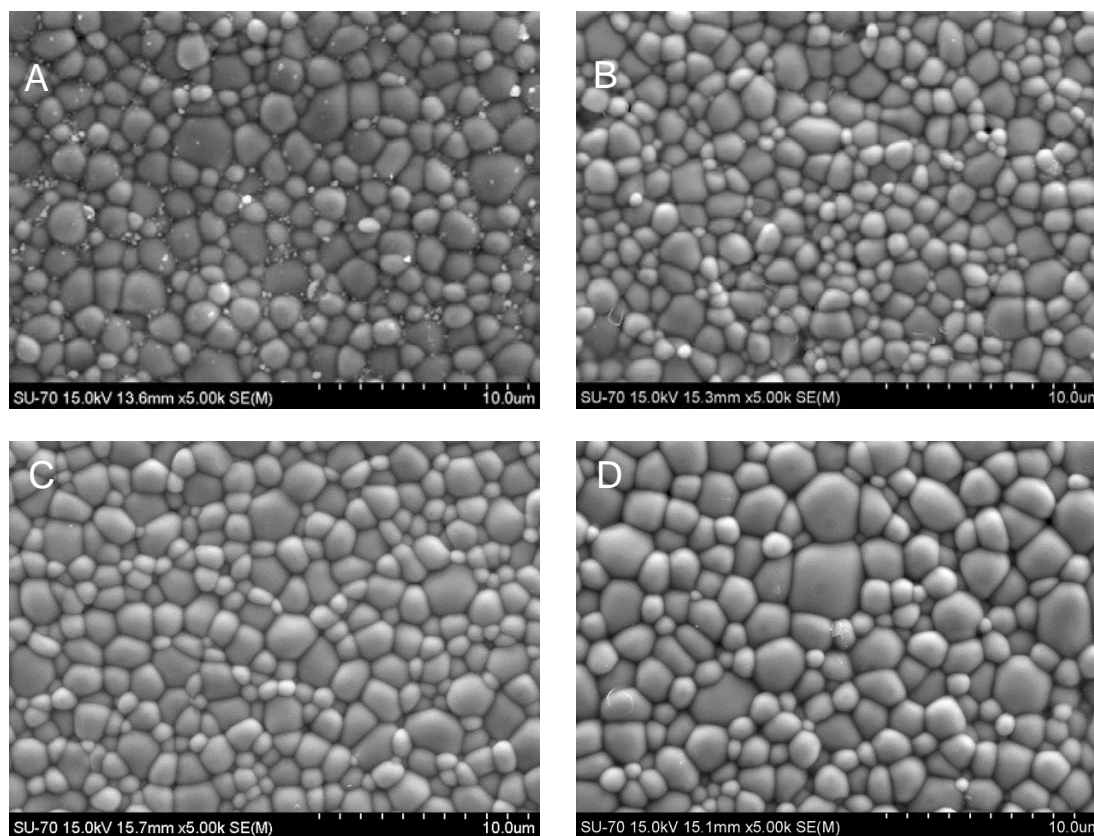


Figura IV.4. Imagens de SEM do GDC com 3 (A, C) e 5% em mol de NLC (B, D), sinterizado a 1100 °C, preparado por rota mecânica (A, B) ou química (C, D).

A Figura IV.5 mostra microestruturas das amostras de GDC com até 1% em mol de NLC sinterizadas a 1100 °C. A grande fração de porosidade aberta e baixa densificação são evidentes em todas as imagens. Os tamanhos de grãos menores observados nas amostras preparadas pela rota química (Figura IV.5C e IV.5D) confirma os menores tamanhos de partículas para estes pós precursores. Estes materiais com elevada porosidade não possuem densificações compatíveis com o seu uso como eletrólitos de SOFCs.

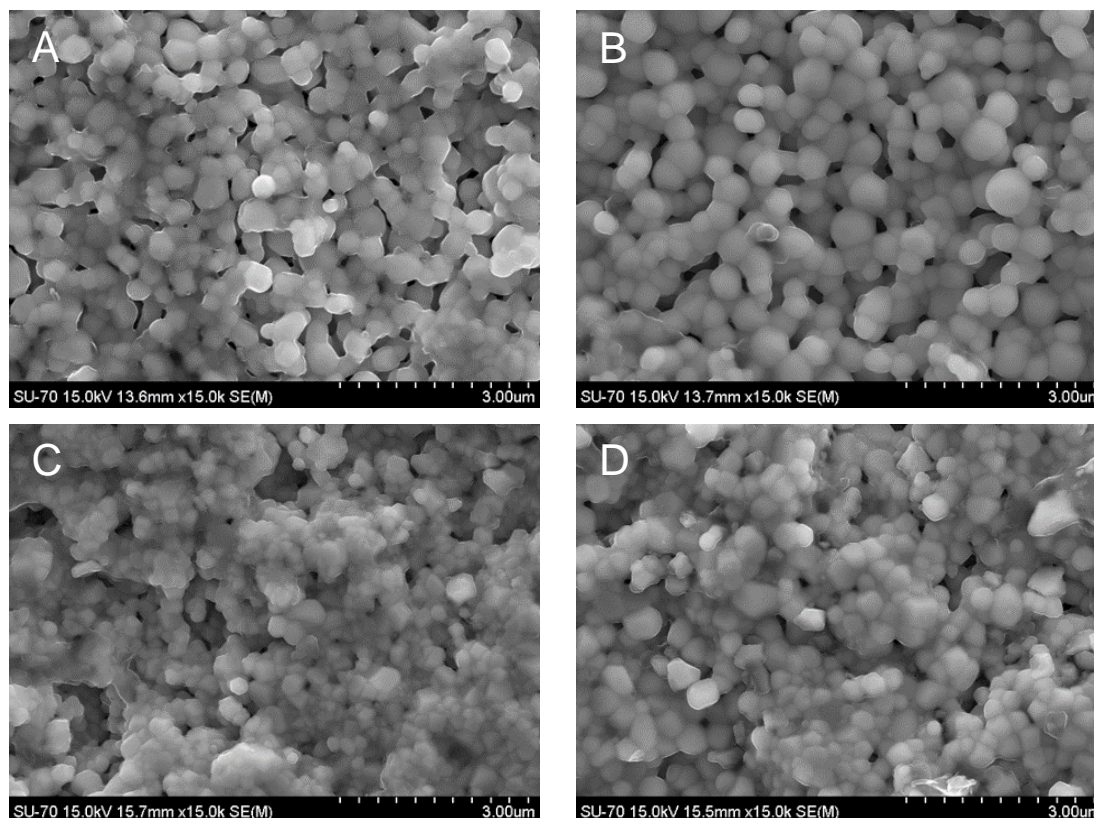


Figura IV.5. Imagens de SEM do GDC com 0 (A, C) e 1% em mol de NLC (b, d), sinterizados a 1100 °C, preparados por rota mecânica (A, B) ou química (C, D).

As amostras com maiores quantidades de NLC foram inspecionadas por EDS com respeito a possibilidade da presença e segregação dos cátions presentes na mistura eutética de sais (somente o Na pode ser detectado por EDS). A combinação dos resultados das análises de SEM/EDS estão apresentados na Figura IV.6 e IV.7 para o GDC5M e GDC5S respectivamente. Tentativas de quantificar a concentração de Na apresentaram resultados inclusive maiores do que a composição nominal (na faixa de 5 a 6% atômico), enquanto o Ce e Gd apresentaram valores próximos da razão de concentração usual (9:1). Os picos de Na usados na quantificação por EDS se localizam entre picos largos do Ce e Gd (Figura IV.6F). Assim, o exercício de quantificação com Na é menos preciso. Independentemente destas limitações, não houve evidência de segregação de Na em nenhuma das amostras (e.g., Figura IV.7C).

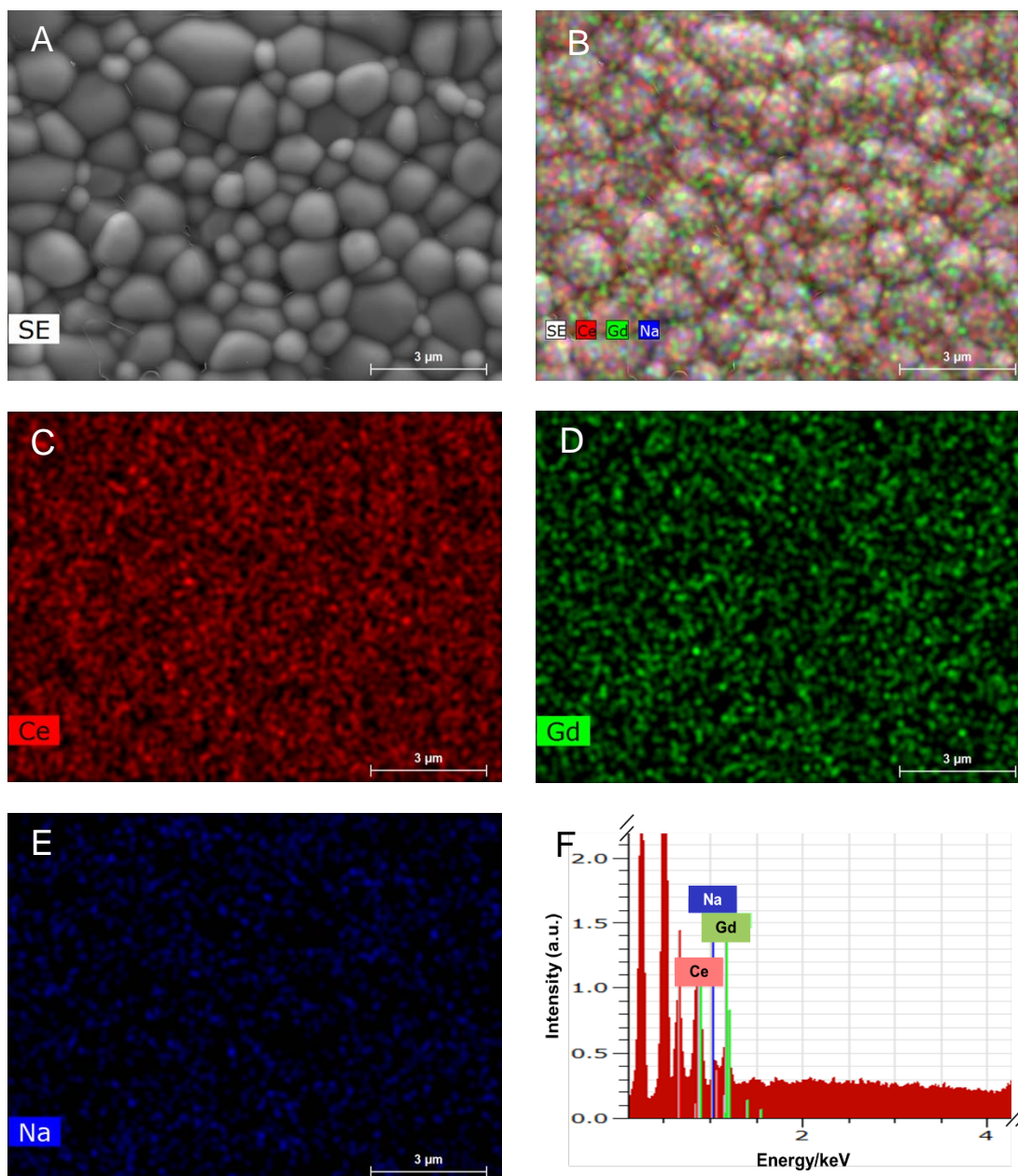


Figura IV.6. A) Imagem de SEM do GDC5M sinterizado a 1100 °C; (B) – (E) Mapas elementares obtidos a partir do EDS; F) Espectro parcial de EDS obtido a partir de uma grande área da amostra. As legendas internas nas fotos são auto-explicativas.

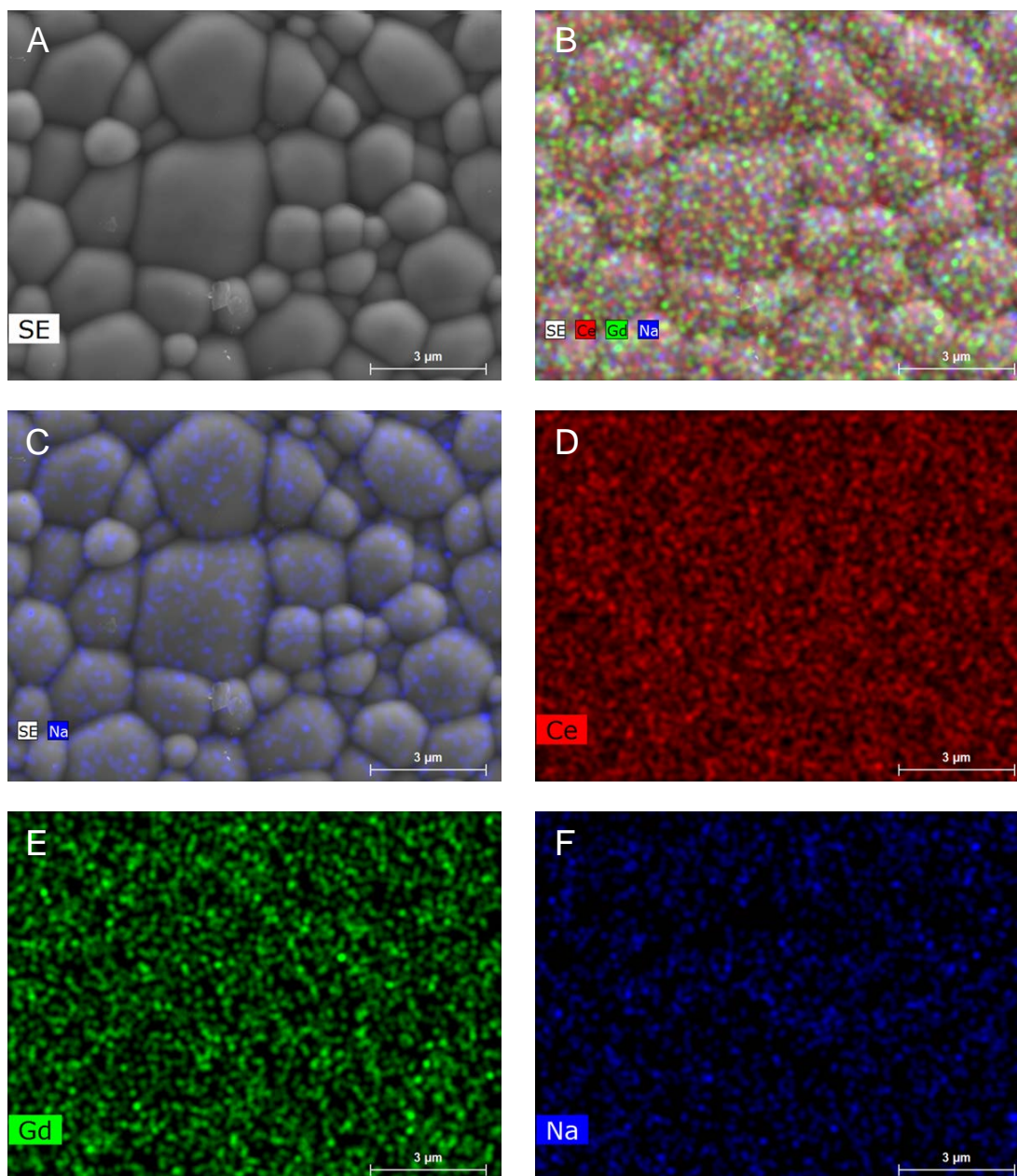


Figura IV.7. a) Imagem de SEM do GDC5S sinterizado a 1100 °C; (B) – (F) Mapas elementares obtidos a partir do EDS. As legendas internas nas fotos são auto-explicativas.

A segregação de Na na superfície da amostra (E.g., NaGdO_2) seria uma possibilidade alternativa para explicar o anteriormente referido aparente valor elevado na concentração superficial. Isso seria esperado se o Na^+ insolúvel na rede fosse expelido dos grãos para os contornos de grão do GDC e para as camadas mais superficiais da amostra. Para testar essa possibilidade a Figura IV.8 mostra o perfil de concentração dos cátions presentes ao longo de uma linha cruzando diversos grãos e contornos de grão do GDC5S sinterizado a 1100 °C. Flutuação de concentrações ao redor dos valores médios (linha reta sólida) estão dentro do que seria considerado a dispersão experimental nomeadamente devido a efeitos topográficos. Não há nenhum pico bem definido que possa ser descrito como uma característica microestrutural (grão ou contorno de grão). Este tipo de observação foi comum

para todas as análises realizadas com materiais preparados por ambas as rotas. Perdas parciais de Li e Na devido a volatilização são esperadas. Quantidades residuais dos cátions alcalinos são prováveis. Porém, a exata concentração e localização deles não pode ser firmemente revelada por SEM/EDS.

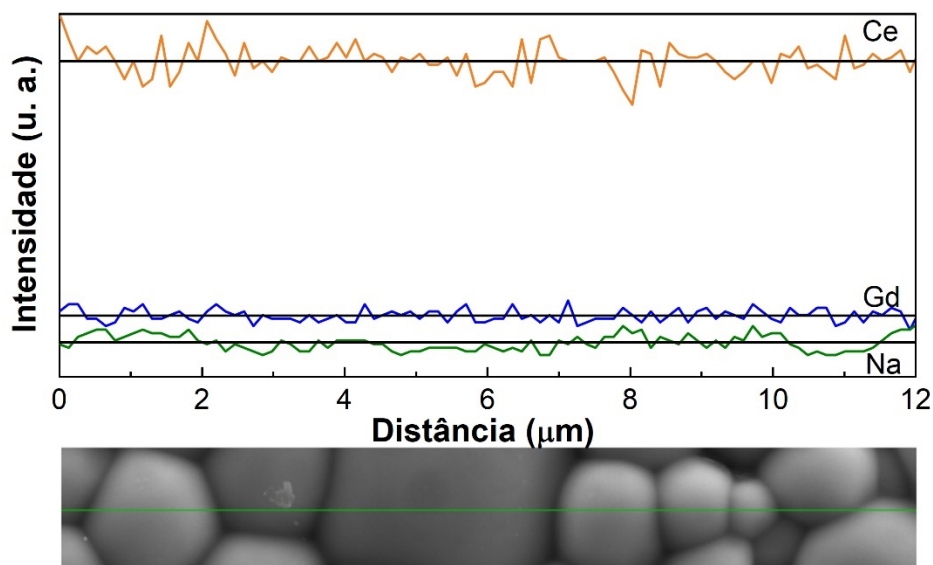


Figura IV.8. Imagem de SEM do GDC5S sinterizado a 1100 °C com os perfis de concentração (Ce, Gd e Na) obtidos por EDS. Linhas sólidas pretas indicam valores médios.

2.2. Condutividade iônica e eletrônica

A Figura IV.9 mostra os gráficos de impedância em ar a 300 e 600 °C, usando a representação usual da parte imaginária ($-Z''$) versus real (Z'), do GDC puro sinterizado a 1500 °C e dos materiais baseados em GDC com 3 e 5% em mol de NLC, processados por rota mecânica e sintética e sinterizados a 1100 °C. Os espectros da Figura IV.9A apresentam até três arcos distintos correspondentes a contribuição do grão (nas maiores frequências, somente alguns pontos), contorno de grão (arco de frequências intermédias) e eletrodo (arco de menores frequências). Três circuitos elementares ($R||CPE$, R-resistor, CPE-elemento de fase constante, do inglês *Constant Phase Element*) dispostos em série foram necessários para fazer os ajustes desses gráficos de impedância. A deconvolução dos arcos atribuídos ao contorno de grão e eletrodos do GDC puro e dos materiais preparados por rota mecânica foi problemática devido a óbvia sobreposição destes arcos. A temperaturas excedendo 300 °C, para realizar os ajustes dos gráficos de impedância foi utilizado um circuito equivalente simples contendo um único resistor (R) em série com uma ou duas associações $R||CPE$. Resistências (R_j , com $j = g$ – grão, cg – contorno de grão ou t – total) obtidas a partir dos espectros de impedância em conjunto com as dimensões das células foram usadas para

estimar as condutividades correspondentes ($\sigma_j = L/S.R_j$, onde L é a distância entre os eletrodos e S é a área do eletrodo).

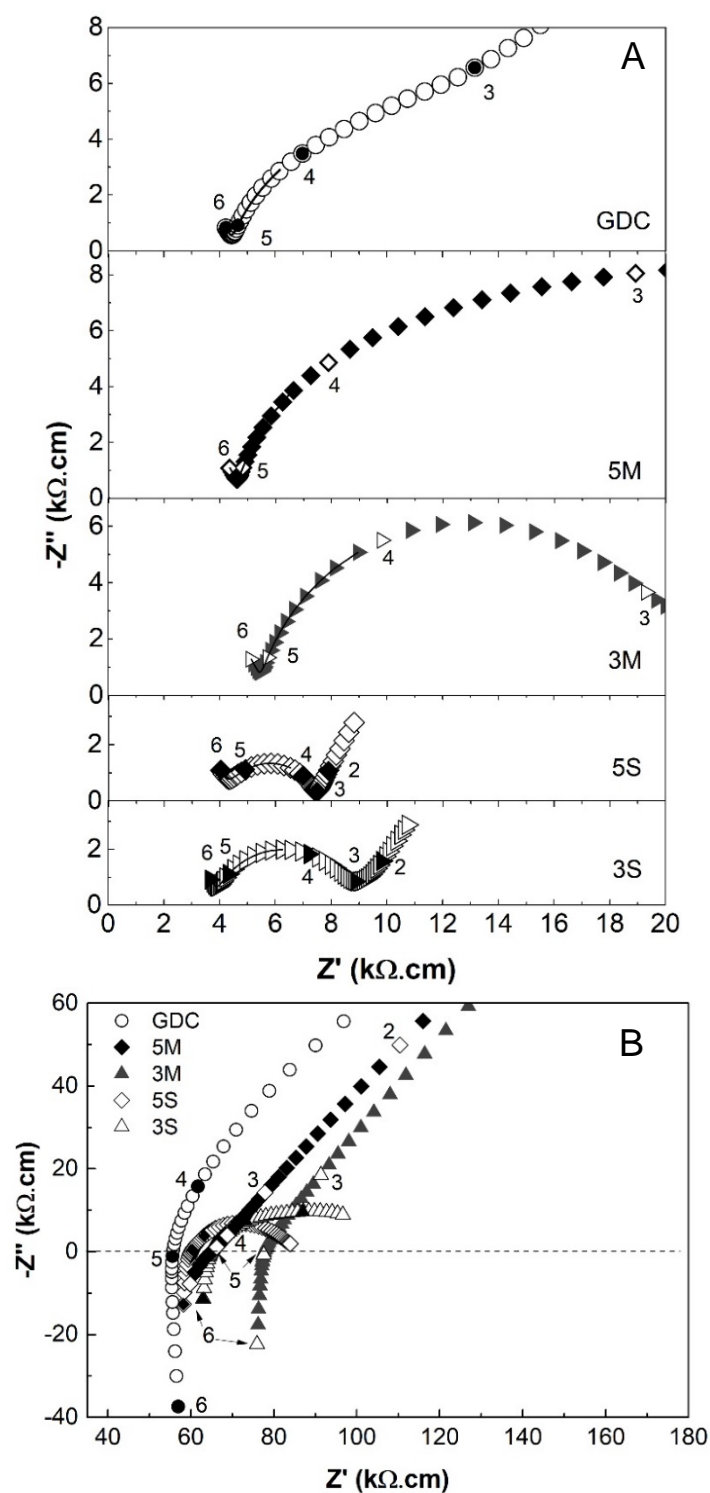


Figura IV.9. Espectros de impedância em ar a 300 °C do GDCxM ou GDCxS ($x=3$ ou 5) (a) e a 600 °C do GDCNLCxM ou GDCNLCxS ($x=3$ ou 5) (b), todos sinterizados a 1100 °C. Também se mostram dados do GDC comercial sinterizado a 1500 °C. Números inseridos próximos aos pontos indicam o \log_{10} da frequência (Hz).

As amostras GDC3S e GDC5S tiveram condutividades de grão similares ou até mesmo maiores quando comparadas ao GDC puro a 300 °C. Pelo contrário, as amostras

GDC3M e GDC5M apresentam menores condutividades (Figura IV.9 e Tabela IV.3). A superioridade no desempenho total das amostras GDC3S e GDC5S com respeito ao GDC puro é evidente. As primeiras apresentam arcos bem definidos e os arcos de contorno de grão são comparativamente menores, originando uma condutividade total muito maior.

A Figura IV.9B apresenta espectros de impedância em ar a 600 °C dos eletrólitos baseados em GDC com maiores teores da mistura eutética de sais, nomeadamente com 3 e 5% em mol de NLC, preparados por ambas as rotas. Somente os arcos atribuídos aos eletrodos podem ser observados, cruzando o eixo Z' até valores negativos de $-Z''$, situação comum típica de uma contribuição indutiva do sistema experimental. A consideração desta indutância na análise dos dados origina uma diferença mínima na condutividade total das amostras. Estes gráficos de impedância mostram que os valores diversos de impedância vistos a baixa temperatura convergem com o aumento da temperatura. Somente a amostra GDC3M apresenta um significativo baixo desempenho.

Tabela IV.3. Condutividade total (σ_t), do grão (σ_g) e do contorno de grão (σ_{cg}) (σ , $S.cm^{-1}$) em ar dos eletrólitos baseados em GDC com 3 e 5% em mol de NLC preparados por rota química e mecânica, e do GDC puro. Também incluídas as energias de ativação a baixa temperatura (E_a , $kJ.mol^{-1}$).

Acrônimo	$\sigma_t \times 10^5$ (300 °C)	E_a (200-600 °C)	$\sigma_g \times 10^4$ (300 °C)	E_a (200-300 °C)	$\sigma_{cg} \times 10^5$ (300 °C)	E_a (200-300 °C)
GDC	6,71	75,6	2,28	68,9	9,51	80,9
GDC3M	4,99	80,6	1,86	69,5	6,83	87,3
GDC5M	4,90	79,8	2,21	71,2	6,29	82,2
GDC3S	11,4	75,2	2,62	68,7	20,3	83,8
GDC5S	13,4	73,7	2,37	66,4	30,7	87,0

A Figura IV.10 mostra os espectros de impedância em ar a 300 °C obtidos com o GDC0S, GDC1S, GDC0M e GDC1M. Os arcos nas frequências intermédias são muito maiores do que aqueles vistos para as amostras com maiores teores de NLC e GDC puro. Impedâncias totais também muito superiores devem-se a baixa densificação dessas amostras (49). As características elétricas destes materiais estão resumidas na Tabela IV.4. Com estes resultados confirma-se que estes materiais com elevada porosidade também não possuem características elétricas compatíveis com o seu uso como eletrólitos de SOFCs.

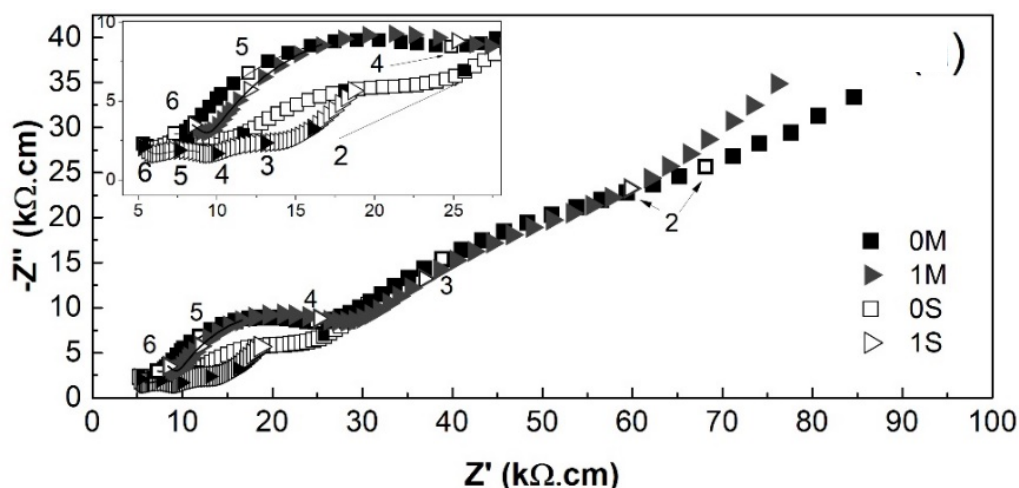


Figura IV.10. (a) Espectros de impedância em ar a 300 °C do GDCxM ou GDCxS ($x=0$ ou 1) todos sinterizados a 1100 °C. Também se mostram dados do GDC comercial sinterizado a 1500 °C. Números inseridos próximos aos pontos indicam o log da frequência (Hz).

Tabela IV.4. Condutividade total (σ_t), do grão (σ_g) e do contorno de grão (σ_{cg}) (σ , $S.cm^{-1}$) em ar dos eletrólitos baseados em GDC com 0 e 1% em mol de NLC preparados por rota química e mecânica sinterizados a 1100 °C. Também incluídas as energias de ativação a baixa temperatura (E_a , $kJ.mol^{-1}$).

Acrônimo	$\sigma_t \times 10^5$ (300 °C)	E_a (200-600 °C)	$\sigma_g \times 10^4$ (300 °C)	E_a (200-300 °C)	$\sigma_{cg} \times 10^5$ (300 °C)	E_a (200-300 °C)
GDC0S	7,69	75,1	1,84	67,7	13,2	81,3
GDC1S	9,33	73,7	1,80	69,7	19,3	84,7
GDC0M	3,24	78,5	1,36	68,4	4,26	86,4
GDC1M	3,03	79,3	1,11	66,2	4,18	85,4

Gráficos do tipo Arrhenius da condutividade total dentro da faixa de temperatura de 200 a 600 °C estão apresentados na Figura IV.11. Este tipo de dependências logarítmicas da condutividade versus o recíproco da temperatura absoluta ($1/T$) foi usado para estimar as energias de ativação ($E_{a,i}$) para os materiais baseados em GDC preparados com NLC por ambas as rotas, e do GDC puro (Tabelas IV.3 e IV.4). Foi assumida uma dependência típica do tipo Arrhenius (Equação IV.1):

$$\sigma_j = \sigma_j^* \exp(-E_{a,j}/RT) \quad (IV.1)$$

com σ_j^* um fator pré-exponencial e R a constante universal dos gases.

A energia de ativação da condutividade do grão a baixa temperatura (66,4 – 71,2 $kJ.mol^{-1}$) foi menor do que para o do contorno de grão (80,9 – 87,3 $kJ.mol^{-1}$) para todos os materiais, como naturalmente esperado para eletrólitos baseados em GDC (3,50). Pequenas flutuações resultam da incerteza na deconvolução de cada espectro.

As energias de ativação da condutividade total tiveram valores próximos a 75 $kJ.mol^{-1}$ para o GDC e a série GDCxS. Estes valores aumentam levemente para perto de 80 $kJ.mol^{-1}$ na série GDCxM. Este aumento na energia de ativação dos materiais preparados pela rota

mecânica explica a já mencionada tendência de mesclagem de desempenho com o aumento da temperatura.

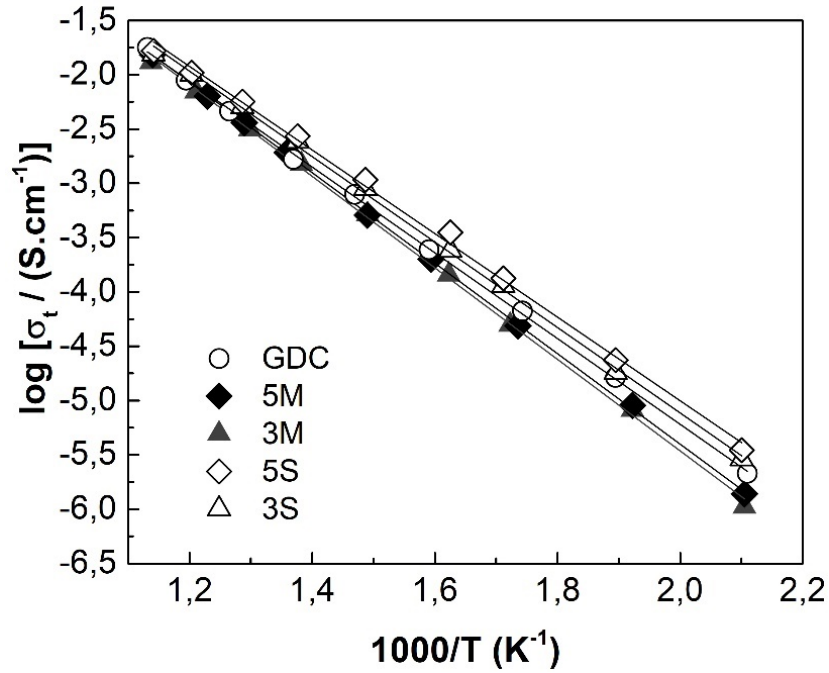


Figura IV.11. Gráfico do tipo Arrhenius da condutividade total do GDCxM e GDCxS ($x=3$ ou 5), sinterizados a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Também se mostram dados do GDC comercial sinterizado a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A Figura IV.12 apresenta curvas típicas de condutividade total (σ_t) em função da pressão parcial de oxigênio ($p\text{O}_2$) obtidas em temperaturas entre $600 - 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, para o GDC, GDC3S, GDC5S, GDC3M e GDC5M. Essas curvas de condutividade foram usadas para estimar a condutividade iônica (σ_i) e a condutividade do tipo-n (σ_n) assumindo que a condutividade iônica é independente de $p\text{O}_2$ e a condutividade eletrônica do tipo-n (σ_n) apresenta uma dependência de $p\text{O}_2$ em uma potência de $-1/4$:

$$\sigma_t = \sigma_i + \sigma_n \quad (\text{IV.2A})$$

$$\sigma_n = \sigma_{n,0} \cdot p\text{O}_2^{-1/4} \quad (\text{IV.2B})$$

onde $\sigma_{n,0}$ corresponde a condutividade do tipo-n extrapolada a unidade de $p\text{O}_2$ (1 atm). Nesta análise a condutividade do tipo-p (σ_p) foi desprezada uma vez que não há sinal de aumento da condutividade em condições oxidantes. De fato, a condutividade do tipo-p em ar é muito menor do que a condutividade por íons óxidos (27,31). Resultados dos ajustes (linhas sólidas) e dados como obtidos (círculos abertos) do GDC também estão apresentados na Figura IV.12 (inserção).

A escala e a pequena faixa de temperaturas apresentadas na Figura IV.12 foram selecionadas para destacar as diferenças entre os materiais. Para uma dada temperatura a

porção plana de todas as curvas (condutividade iônica) está dentro de uma pequena faixa de valores. Com a redução algumas pequenas diferenças são expostas (início da condutividade eletrônica). No geral, o GDC tende a exibir uma maior condutividade iônica com um aumento inferior da condutividade do tipo-n. Pequenas diferenças de comportamento parecem indiciar um lento equilíbrio entre as amostras e a atmosfera envolvente, situação confirmada com medidas feitas em amostras porosas, descritas em seguida.

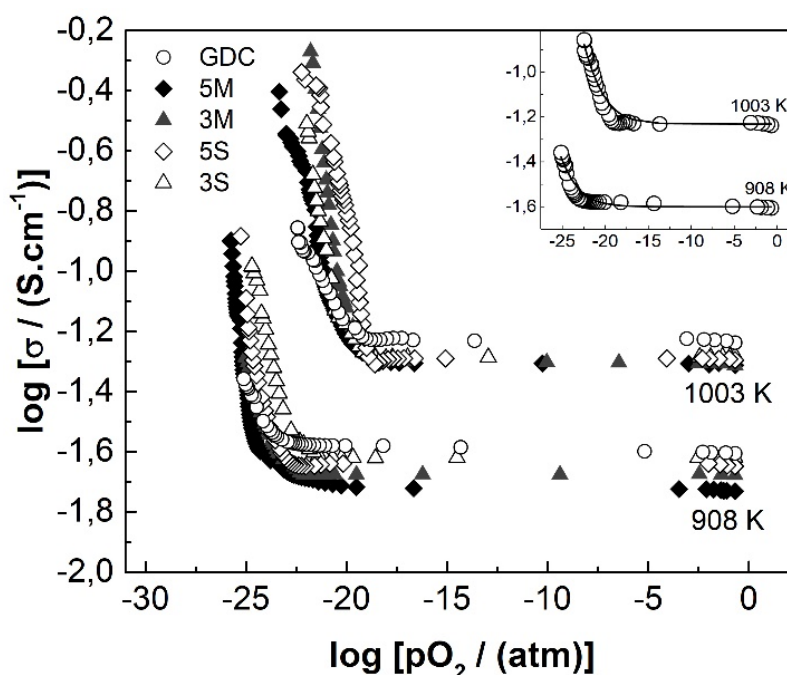


Figura IV.12. Condutividade (σ) versus pressão parcial de oxigênio ($p\text{O}_2$) para o GDC_xS e GDC_xM ($x=3$ or 5) sinterizados a 1100°C . Também se mostram dados do GDC comercial sinterizado a 1500°C (na inserção estão apresentadas linhas típicas obtidas a partir do ajuste dos dados).

A Figura IV.13 mostra um gráfico de condutividade total (σ_t) em função da pressão parcial de oxigênio ($p\text{O}_2$) obtido em temperaturas entre $600 - 750^\circ\text{C}$ para o $\text{GDC}_{1\text{S}}$ sinterizado a 1100°C (poroso). A tendência experimental sob condições redutoras mostrou um melhor ajuste com a inclinação $-1/4$ assumida (linhas tracejadas) em múltiplas amostras porosas testadas ($\text{GDC}_{0\text{S}}$, $\text{GDC}_{1\text{S}}$, $\text{GDC}_{0\text{M}}$ e $\text{GDC}_{1\text{M}}$). Isto parece confirmar um processo de equilíbrio relativamente lento envolvendo a liberação de oxigênio das amostras densas de GDC. Para contornar esta limitação as análises da regressão das amostras densas foram focadas nos pontos correspondentes a condições extremas de oxidação e redução, onde os materiais foram colocados em equilíbrio com a atmosfera por períodos relativamente mais longos.

O modelo assumido (Equações IV.2A e IV.2B) é baseado em aproximações de comprovada eficácia (4,46). Contudo, os desvios ao modelo assumido também poderão resultar de efeitos que excedem simples limitações experimentais. De fato, a condutividade

iônica deve aumentar levemente com o crescimento das condições redutoras devido a formação de vacâncias de oxigênio adicionais para compensar a redução parcial do Ce^{4+} para o Ce^{3+} . Em paralelo, o mecanismo de saltos de pequenos polarons geralmente assumido envolve os íons vizinhos Ce^{3+} (polaron) e Ce^{4+} (destino do salto). A condutividade correspondente é uma função da concentração de Ce^{4+} e Ce^{3+} , com uma dependência de (potência de) $p\text{O}_2$ que se desvia do valor de $-1/4$ em condições cada vez mais redutoras. Contudo, sob condições redutoras moderadas a magnitude destes efeitos deverá ser pequena. Como exemplo, a 700 °C e para $p\text{O}_2$ de 10^{-20} atm, a redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} é de aproximadamente 1% (51,52).

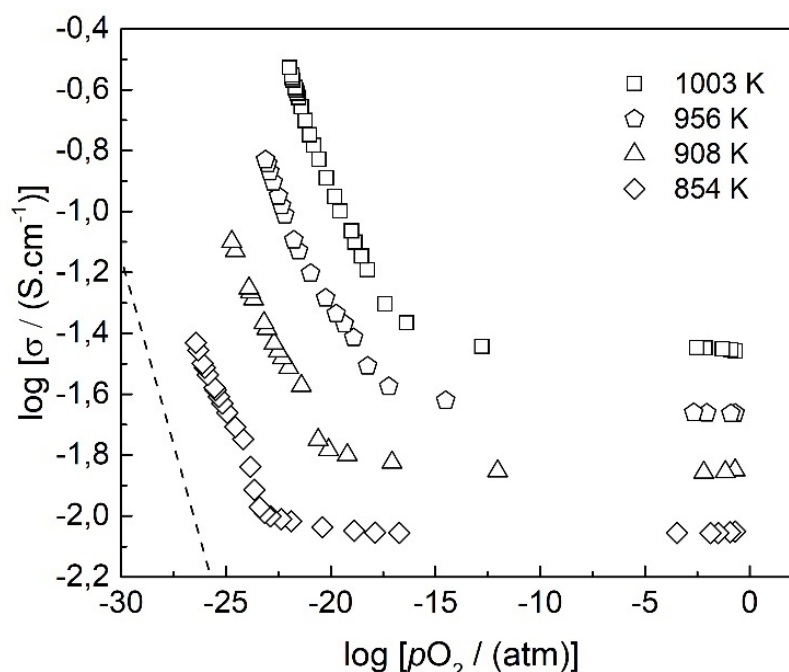


Figura IV.13. Condutividade (σ) versus pressão parcial de oxigênio ($p\text{O}_2$) para o GDC1S sinterizado a 1100 °C. A linha tracejada indica uma inclinação $-1/4$.

A Figura IV.14 mostra um gráfico do tipo Arrhenius da condutividade iônica (Figura IV.14A) e do tipo-n (Figura IV.14B), usado para calcular as energias de ativação listadas na Tabela IV.5. A energia de ativação da condutividade iônica a temperaturas mais elevadas é menor do que a da condutividade iônica do grão a temperaturas menores (Tabela IV.3), exceto para o GDC puro. A diferença de valores observada para os materiais com NLC com respeito ao GDC puro (cerca de 5-10 kJ.mol^{-1}) pode sugerir uma pequena solubilidade de cátions metálicos alcalinos na rede da céria (defeitos negativos do tipo aceitador com carga tripla), com uma forte tendência a se associarem com vacâncias de oxigênio (com uma carga duplamente positiva) a baixa temperatura. Este efeito é mais evidente em materiais preparados por via química. No entanto, as diferenças no geral são pequenas, sugerindo um efeito marginal.

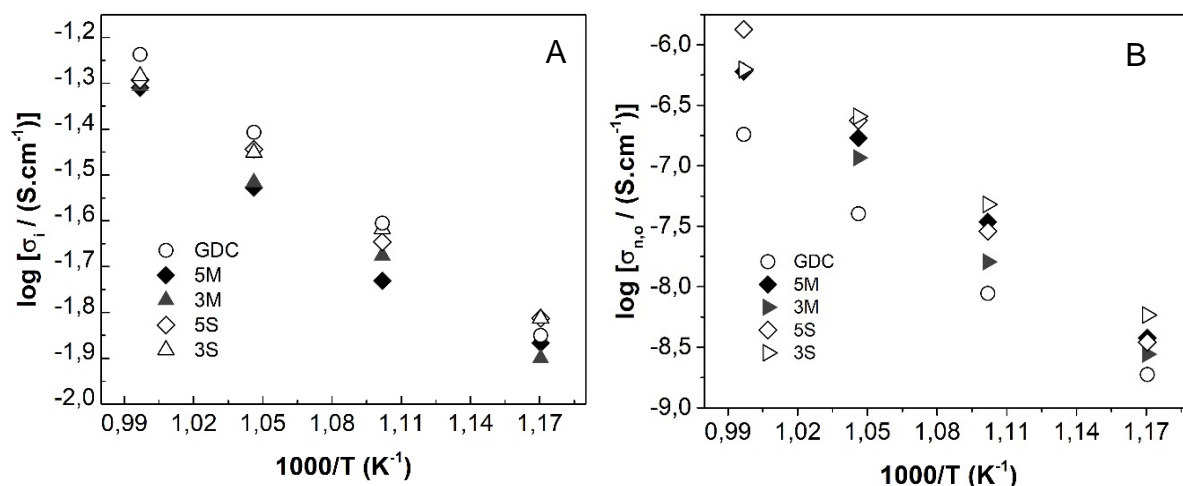


Figura IV.14. Gráficos do tipo Arrhenius da (A) condutividade iônica (σ_i) e (B) do tipo-n ($\sigma_{n,o}$, valor extrapolado para a unidade de pO_2) para o GDCxS ou GDCxM ($x=3$ or 5), sinterizados a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Também se mostram dados do GDC comercial sinterizado a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabela IV.5. Parâmetros de regressão obtidos a partir dos gráficos tipo Arrhenius para a condutividade iônica (σ_i) e do tipo-n ($\sigma_{n,o}$) dos eletrólitos baseados em GDC, e energias de ativação correspondentes (E_a) na faixa de temperaturas de $600\text{--}750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Acrônimo	$\ln[\sigma_i / (\text{S.cm}^{-1})]$	$E_a (\text{kJ.mol}^{-1})$	$\ln[\sigma_{n,o} / (\text{S.cm}^{-1})]$	$E_a (\text{kJ.mol}^{-1})$
GDC	5,26	67,6	13,1	239
GDC3M	4,65	64,2	16,8	261
GDC5M	4,25	61,3	14,9	243
GDC3S	3,97	58,0	16,6	253
GDC5S	3,99	58,2	20,0	281

A Tabela IV.5 também mostra que a energia de ativação para a condutividade do tipo-n é muito maior do que para a condutividade iônica, na faixa de $239\text{--}281\text{ kJ.mol}^{-1}$. Relatos de energias de ativação para condutividade tipo-n menores são também encontrados na literatura, baseado em experimentos distintos (polarização de Hebb-Wagner (53)). As diferenças observadas podem ser consideradas como normais uma vez que as diferentes técnicas envolvem condições específicas distintas (e.g., testes ac vs dc, um único ambiente vs um gradiente da atividade de oxigênio). Mesmo assim, os dados aqui apresentados reportam para o GDC puro uma energia de ativação de 239 kJmol^{-1} , e dados obtidos com materiais similares incluem valores entre 190 a 250 kJmol^{-1} . No geral, a alta energia de ativação da condutividade do tipo-n explica o foco em baixas temperaturas para evitar a redução parcial do Ce^{4+} e a condutividade eletrônica nas SOFCs.

3. Comentários finais

A síntese química envolveu precursores homogêneos de GDC (resina polimérica) com uma mistura profunda de todos os cátions. A rota mecânica envolveu uma mistura similar dos cátions somente durante a sinterização. De fato, o processo de sinterização começa com pós submicrométricos (por volta de 100 nm para as partículas mais largas) e finaliza com grãos de aproximadamente 2 µm em diâmetro. Em ambos os casos cátions metálicos alcalinos tiveram todas as condições de serem dissolvidos na rede da céria.

Como mencionado previamente, cátions substitucionais de metais alcalinos na rede do GDC devem atuar como dopante aceitador com influência na concentração e na mobilidade das vacâncias de oxigênio. No entanto, a condutividade do grão dos eletrólitos baseados em GDC foi pouco sensível a adições de NLC. A falta de evidência estrutural (mudanças na rede) e elétrica (condutividades do grão similares e energia de ativação próximas) sugerem que a solubilidade dos cátions metálicos alcalinos na rede do GDC é de fato residual.

Apesar do desempenho elétrico semelhante do grão, os eletrólitos baseados em GDC com adições de NLC mostraram efeitos de contorno de grão consideráveis. Os materiais preparados por rota química tiveram maior condutividade do contorno de grão com respeito ao GDC. Pelo contrário, materiais preparados pela rota mecânica tiveram aumento da resistividade do contorno de grão. Estas tendências opostas da condutividade já foram mencionadas na literatura para materiais preparados com aditivos de sinterização distintos e diferentes processos de sinterização (38–40). No entanto, a observação de tendências opostas com os mesmos tipos de materiais e perfis de temperaturas significa que as rotas de processamento originaram realidades de contorno de grãos diferentes.

Ao aquecer até os 1100 °C, o NLC é conhecido por primeiramente fundir (500 °C, temperatura de fusão da mistura eutética), também se decompõe ($\text{CO}_3^{2-} = \text{CO}_2 + \text{O}^{2-}$) e volatiliza. Dados da volatilização dos carbonatos fundidos são escassos, geralmente limitados a temperaturas moderadas, por volta de 700 °C (54). Um trabalho recente sobre a composição eutética ternária dos carbonatos de Li, Na e K aquecido a 10 °C.min⁻¹ até 1000 °C, em CO₂ puro, indica perdas por volatilização na ordem de 1,4% em massa (55). Neste trabalho, a uma alta temperatura (1000 °C), após uma longa duração (4 h) e com ar como atmosfera, as perdas globais devem aumentar. Enquanto a fração de volume máxima nominal dos aditivos foi na ordem de 8% em volume (como NLC) ou 4% em volume (como óxidos de metais alcalinos), as concentrações finais devem ser muito menores. Quantidades residuais de NLC são possíveis se aprisionadas entre os espaços grãos-grãos do GDC, sem a possibilidade de se decompor. Óxidos de metais alcalinos também podem estar presentes e

ainda combinar-se com Gd para formar óxidos mistos a temperaturas moderadas, abaixo de 1000 °C (e.g., LiGdO_2 e NaGdO_2) (56).

Na rota química o processo de decomposição dos sais alcalinos é de alguma maneira diferente. Uma vez que nitratos metálicos foram usados como precursores do GDC, essa mistura prévia íntima de nitratos e o NLC na resina pode originar uma fusão prematura (nitratos possuem menores temperaturas de fusão) e ainda maiores perdas por decomposição e volatilização durante a etapa intermédia de calcinação a 450 °C. Após a sinterização é de se acreditar que a quantidade restante de NLC dos materiais preparados por síntese química seja residual. A possibilidade de existir algum resquício de ânions dos sais é ainda menor devido ao duplo processamento térmico de calcinação e sinterização.

Na falta de CO_2 na fase gasosa, íons óxido facilmente podem capturar água da humidade do ambiente e formar OH^- (54). Portanto, metais alcalinos após a decomposição dos sais poderão estar presentes como óxidos, óxidos mistos e até mesmo hidróxidos. Transformações cinéticas lentas (e.g., decomposição ou volatilização) e diferentes microestruturas facilmente originam condições distintas. Mudanças positivas e negativas na condutividade do contorno de grão devem ser analisadas ponderando todas estas possibilidades.

No GDC puro Gd^{3+} tende a segregar nas regiões de contorno de grão, compensando um núcleo de contorno de grão positivamente carregado. Depleção local de vacâncias de oxigênio é observada em paralelo com o aumento de concentração de dopante (57,58). Em paralelo, durante a sinterização fases secundárias pontuais (e.g., óxidos de metais alcalinos ou óxidos metálicos mistos) podem acumular entre os grãos de GDC. A formação de óxidos com Gd impactaria na concentração dessa espécie somente na região de contorno de grão. A temperaturas abaixo ou cerca de 1100 °C o Gd^{3+} do grão não tem mobilidade substancial, sendo incapaz de migrar para o contorno de grão. Baixa concentração de Gd^{3+} no contorno de grão pode impactar na concentração de vacâncias de oxigênio e barreiras de potencial do contorno de grão. Baixas barreiras de potencial no contorno de grão já foram referidas em circunstâncias similares (59). Esta situação seria consistente com o aumento da condutividade do contorno de grão observado nos materiais preparados por rota química. Pelo contrário, qualquer provável e residual fase amorfa de NLC ao longo da região do contorno de grão aumentaria as características bloqueantes do contorno de grão, como encontrado em muitos eletrólitos com impurezas baseadas em fase vítrea (60–62). Isto seria consistente com a baixa condutividade de contorno de grão observado em materiais preparados pela rota cerâmica.

Vestígios de misturas de hidróxidos alcalinos (com baixas temperaturas eutéticas) e humidade dissolvida (do ar ambiente), poderiam ser também envolvidos no transporte local de íons óxidos entre os grãos de GDC.



De fato, o coeficiente de difusão das moléculas de água nos hidróxidos fundidos (ou sais) é uma ordem de magnitude maior do que para a maioria dos íons a temperaturas comparáveis (63). Aparentemente, esta possibilidade nunca foi levantada antes. Este mecanismo pode ser ativo a temperaturas modestas (200 – 300 °C), típicas da fusão dos hidróxidos. De modo idêntico ao verificado para cerâmicas condutoras protônicas este mecanismo tenderia a desaparecer com o aumento da temperatura devido a perda de água.

No geral, são concebíveis vários efeitos potenciando a melhoria ou bloqueio da condutividade de contorno de grão. Estes efeitos podem coexistir com diferentes níveis de importância, e estão em acordo com efeitos previamente reportados (59–62). A confirmação de qualquer uma dessas hipóteses excede a capacidade de técnicas experimentais normais. De fato, a detecção de fases residuais é extremamente difícil. Para carbonatos de metais alcalinos ou óxidos a quantidade nominal máxima nestes materiais está abaixo do limite de detecção do XRD (cerca de 2,5 ou 1,5% em massa, respectivamente). Além do mais, estas fases podem ser parcialmente amorfas.

O SEM não pode detectar nenhum vestígio de fases intergranulares ricas em Na e o Li não é detectável por EDS. Uma vez que fases residuais podem incluir carbonatos, óxidos e óxidos mistos, hidróxidos, também fases cristalinas e amorfas, observações específicas do contorno de grão são de significância limitada. Os poucos exemplos conhecidos na literatura confirmam a variedade das situações (64). Isto explica o nível de especulação nesta discussão. Isto também significa que é necessária uma abordagem experimental original para se investigarem as razões reais dos efeitos observados. A exploração de células com configuração plana onde a interação entre cerâmico e sal se assume confinada ao contorno de grão (ver seção VI) é um exemplo das abordagens possíveis.

Dos presentes resultados pode-se igualmente identificar um espaço considerável para ajuste dos processos de sinterização, utilizando perfis térmicos refinados, ainda não utilizados (e.g., distintas taxas de aquecimento/arrefecimento ou patamares em temperaturas intermédias para tentar modificar a decomposição e/ou volatilização dos sais). O mesmo é verdadeiro com respeito a misturas de sais, considerando uma faixa ampla de possíveis composições eutéticas. Isto poderia incluir cátions com maior ou menor tendência a dissolver na rede e sais com temperaturas de fusão, decomposição e volatilização distintas. Independentemente das limitações já mencionadas, a melhoria da condutividade do contorno

de grão é claramente viável em eletrólitos baseados em óxido de cério com a adição de sais alcalinos.

4. Conclusões

Eletrólitos baseados em GDC com NLC como aditivo de sinterização alcançou alta densificação a temperaturas tão baixas quanto 1100 °C, com microestruturas similares aquelas obtidas com o GDC de referência a 1500 °C. No geral, as propriedades elétricas (condutividade iônica e do tipo-n) dos materiais com aditivos de sinterização foram somente levemente diferentes (melhores ou piores) com respeito ao GDC de referência, confirmando a mistura eutética de sais alcalinos como aditivos de sinterização promissores. Os materiais obtidos por síntese química tiveram impedância do contorno de grão menor do que o observado para o GDC de referência, confirmando a possibilidade de um ajuste no desempenho elétrico de contorno de grão utilizando sais metálicos alcalinos.

REFERÊNCIAS

1. Inaba H, Tagawa H. Ceria-based solid electrolytes. *Solid State Ionics*. 1996;83:1–16.
2. Van herle J, Horita T, Kawada T, Sakai N, Yokokawa H, Dokiya M. Low temperature fabrication of (Y,Gd,Sm)-doped ceria electrolyte. *Solid State Ionics*. 1996;86–88:1255–8.
3. Steele BCH. Appraisal of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C. *Solid State Ionics*. 2000;129:95–110.
4. Mogensen M, Sammes NM, Tompsett GA. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics*. 2000;129:63–94.
5. Kharton VV., Figueiredo FMHLR, Navarro L, Naumovich EN, Kovalevsky AV., Yaremchenko AA, Viskup AP, Carneiro A, Marques FMB, Frade JR. Ceria-based materials for solid oxide fuel cells. *J Mater Sci*. 2001;36(5):1105–17.
6. Kharton VV, Marques FMB, Atkinson A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. *Solid State Ionics*. 2004;174:135–149.
7. Van Herle J, Horita T, Kawada T, Sakai N, Yokokawa H, Dokiya M. Fabrication and sintering of fine yttria-doped ceria powder. *J Am Ceram Soc*. 1997;80(4):933–40.
8. Chinarro E, Jurado JR, Colomer MT. Synthesis of ceria-based electrolyte nanometric powders by urea-combustion technique. *J Eur Ceram Soc*. 2007;27(13–15):3619–23.
9. Ding D, Liu B, Zhu Z, Zhou S, Xia C. High reactive $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ powders via a carbonate co-precipitation method as electrolytes for low-temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. 2008;179(21–26):896–9.
10. Moure A, Tartaj J, Moure C. Synthesis and low-temperature sintering of Gd-doped CeO_2 ceramic materials obtained by a coprecipitation process. *J Am Ceram Soc*. 2009;92(10):2197–203.
11. Teoh LG, Chiang GW. Preparation and characterization of nanocrystalline Ca-doped CeO_2 by sol–gel process. *J Sol-Gel Sci Technol*. 2012;64(3):530–3.
12. Cela B, de Macedo DA, de Souza GL, Martinelli AE, do Nascimento RM, Paskocimas CA. NiO–CGO in situ nanocomposite attainment: one step synthesis. *J Power Sources*. 2011;196(5):2539–44.
13. Esposito V, Ni DW, He Z, Zhang W, Prasad AS, Glasscock JA, Chatzichristodoulou C, Ramousse S, Kaiser A. Enhanced mass diffusion phenomena in highly defective doped

- ceria. *Acta Mater.* 2013;61(16):6290–300.
14. Dong Y, Wang H, Chen I-W. Electrical and hydrogen reduction enhances kinetics in doped zirconia and ceria: I. grain growth study. *J Am Ceram Soc.* 2017;100(3):876–86.
 15. Kleinlogel CM, Gauckler LJ. Mixed electronic-ionic conductivity of cobalt doped cerium gadolinium oxide. *J Electroceramics.* 2000;5(3):231–43.
 16. Kleinlogel C, Gauckler LJ. Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions. *Solid State Ionics.* 2000;135:567–73.
 17. Pikalova EY, Demina AN, Demin AK, Murashkina AA, Sopernikov VE, Esina NO. Effect of doping with Co_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , and M_2O_3 on the properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. *Inorg Mater.* 2007;43(7):830–837.
 18. Ayawanna J, Wattanasiriwech D, Wattanasiriwech S, Aungkavattana P. Effects of cobalt metal addition on sintering and ionic conductivity of Sm(Y)-doped ceria solid electrolyte for SOFC. *Solid State Ionics.* 2009;180:1388–1394.
 19. Gao L, Zhou M, Zheng Y, Gu H, Chen H, Guo L. Effect of zinc oxide on yttria doped ceria. *J Power Sources.* 2010;195:3130–4.
 20. Ge L, Li S, Zheng Y, Zhou M, Chen H, Guo L. Effect of zinc oxide doping on the grain boundary conductivity of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ceramics (Ln = Y, Sm, Gd). *J Power Sources.* 2011;196:6131–7.
 21. Xu D, Liu X, Xu S, Yan D, Pei L, Zhu C, Wang D, Su W. Fabrication and performance of $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{1.925}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ electrolytes in IT-SOFCs. *Solid State Ionics.* 2011;192:510–514.
 22. Villas-Boas LA, Figueiredo FMHLR, Souza DPF, Marques FMB. Zn as sintering aid for ceria-based electrolytes. *Solid State Ionics.* 2014;262:522–5.
 23. Arunkumar P, Preethi S, Suresh Babu K. Role of iron addition on grain boundary conductivity of pure and samarium doped cerium oxide. *RSC Adv.* 2014;4(84):44367–76.
 24. Taub S, Williams REA, Wang X, McComb DW, Kilner JA, Atkinson A. The effects of transition metal oxide doping on the sintering of cerium gadolinium oxide. *Acta Mater.* 2014;81:128–40.
 25. Taub S, Neuhaus K, Wiemhöfer H-D, Ni N, Kilner JA, Atkinson A. The effects of Co and Cr on the electrical conductivity of cerium gadolinium oxide. *Solid State Ionics.* 2015;282:54–62.

26. Lima CGM, Santos TH, Grilo JPF, Dutra RPS, Nascimento RM, Rajesh S, Fonseca FC, Macedo DA. Synthesis and properties of CuO-doped $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ electrolytes for SOFCs. *Ceram Int.* 2015;41(3):4161–8.
27. Fagg DP, Kharton VV, Frade JR. P-Type Electronic Transport in $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$: the effect of transition metal oxide sintering aids. *J Electroceramics.* 2002;9(3):199–207.
28. Chen L, Zhou DF, Wang Y, Zhu XF, Meng J. Enhanced sintering of $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ using CoO as a sintering aid. *Ceram Int.* 2017;43(4):3583–9.
29. Neuhaus K, Baumann S, Dolle R, Wiemhöfer H-D. Effect of MnO_2 concentration on the conductivity of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$. *Crystals.* 2018;8(1):40.
30. Santos TH, Grilo JPF, Loureiro FJA, Fagg DP, Fonseca FC, Macedo DA. Structure, densification and electrical properties of Gd^{3+} and Cu^{2+} co-doped ceria solid electrolytes for SOFC applications: Effects of Gd_2O_3 content. *Ceram Int.* 2018;44(3):2745–51.
31. Neuhaus K, Dolle R, Wiemhöfer H-D. Assessment of the effect of transition metal oxide addition on the conductivity of commercial Gd-doped ceria. *J Electrochem Soc.* 2018;165(7):F533–42.
32. Zhang TS, Ma J, Leng YJ, Chan SH, Hing P, Kilner JA. Effect of transition metal oxides on densification and electrical properties of Si-containing $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ceramics. *Solid State Ionics.* 2004;168:187–195.
33. Jud E, Gauckler LJ. The effect of cobalt oxide addition on the conductivity of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$. *J Electroceramics.* 2005;15:159–66.
34. Lee J-S, Choi K-H, Ryu B-K. Effects of gallia additions on sintering behavior of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ceramics prepared by commercial powders. *J Mater Sci.* 2005;40:1153–8.
35. Avila-Paredes HJ, Kim S. The effect of segregated transition metal ions on the grain boundary resistivity of gadolinium doped ceria: Alteration of the space charge potential. *Solid State Ionics.* 2006;177:3075–80.
36. Pérez-Coll D, Marrero-López D, Núñez P, Piñol S, Frade JR. Grain boundary conductivity of $\text{Ce}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ceramics ($\text{Ln} = \text{Y, La, Gd, Sm}$) with and without Co-doping. *Electrochim Acta.* 2006;51:6463–9.
37. Yoshida H, Inagaki T. Effects of additives on the sintering properties of samaria-doped ceria. *J Alloys Compd.* 2006;408(412):632–6.

-
38. Nicholas JD, De Jonghe LC. Prediction and evaluation of sintering aids for Cerium Gadolinium Oxide. *Solid State Ionics*. 2007;178:1187–94.
 39. Le S, Zhu S, Zhu X, Sun K. Densification of $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ with the addition of lithium oxide as sintering aid. *J Power Sources*. 2013;222:367–72.
 40. Zhu T, Lin Y, Yang Z, Su D, Ma S, Han M, Chen F. Evaluation of Li_2O as an efficient sintering aid for gadolinia-doped ceria electrolyte for solid oxide fuel cells. *J Power Sources*. 2014;261:255–63.
 41. Maheshwari A, Wiemhöfer H. Augmentation of grain boundary conductivity in Ca^{2+} doped ceria-carbonate-composite. *Acta Mater*. 2016;103:361–9.
 42. Grilo JPF, Macedo DA, Nascimento RM, Marques FMB. Electronic conductivity in Gd-doped ceria with salt additions. *Electrochim Acta*. 2019;318:977–88.
 43. Shannon RD. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr*. 1976;A32:751–67.
 44. Zhu W, Xia C, Ding D, Shi X, Meng G. Electrical properties of ceria-carbonate composite electrolytes. *Mater Res Bull*. 2006;41:2057–64.
 45. Kim J, Lee T, Park K, Seo Y, Buem K, Song SJ, Park B, Park J-Y. Electrochemical properties of dual phase neodymium-doped ceria alkali carbonate composite electrolytes in intermediate temperature. *J Power Sources*. 2015;275:563–72.
 46. Navarro L, Marques FMB, Frade JR. n-Type conductivity in gadolinia-doped ceria. *J Electrochem Soc*. 1997;144(1):267–73.
 47. Westphal D, Mather GC, Marques FMB, Jakobs S, Guth U. Ionic and electronic conduction in stoichiometric and sub-stoichiometric perovskites. *Solid State Ionics*. 2000;136–137:19–24.
 48. Pearce MC, Thangadurai V. Electrical transport properties of aliovalent cation-doped CeO_2 . *Asia-Pacific J Chem Eng*. 2009;4:33–44.
 49. Pérez-Coll D, Sánchez-López E, Mather GC. Influence of porosity on the bulk and grain-boundary electrical properties of Gd-doped ceria. *Solid State Ionics*. 2010;181(21–22):1033–42.
 50. Yamashita K, Ramanujachary K V, Greenblatt M. Hydrothermal synthesis and low temperature conduction properties of substituted ceria ceramics. *Solid State Ionics*. 1995;81:53–60.
-

51. Bevan DJM, Kordis J. Mixed oxides of the type MO_2 (fluorite)— M_2O_3 —I: oxygen dissociation pressures and phase relationships in the system CeO_2 – Ce_2O_3 at high temperatures. *J Inorg Nucl Chem.* 1964;26(1951):1509–23.
52. Wang S, Inaba H, Tagawa H, Dokiya M, Hashimoto T. Nonstoichiometry of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95-x}$. *Solid State Ionics.* 1998;107(1–2):73–9.
53. Lübke S, Wiemhöfer, H -D. Electronic conductivity of Gd-doped ceria with additional Pr-doping. *Solid State Ionics.* 1999;117(3–4):229–43.
54. Frangini S, Masi A. Molten carbonates for advanced and sustainable energy applications: Part I. Revisiting molten carbonate properties from a sustainable viewpoint. *Int J Hydrogen Energy.* 2016;41(41):18739–46.
55. Olivares RI, Chen C, Wright S. The thermal stability of molten lithium–sodium–potassium carbonate and the influence of additives on the melting point. *J Sol Energy Eng.* 2012;134(4):1–8.
56. Yamauchi M, Itagaki Y, Aono H, Sadaoka Y. Reactivity and stability of rare earth oxide– Li_2CO_3 mixtures. *J Eur Ceram Soc.* 2008;28(1):27–34.
57. Guo X, Sigle W, Maier J. Blocking grain boundaries in yttria-doped and undoped ceria ceramics of high purity. *J Am Ceram Soc.* 2003;86(1):77–87.
58. Guo X, Waser R. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria. *Prog Mater Sci.* 2006;51:151–210.
59. Lei Y, Ito Y, Browning ND, Mazanec TJ. Segregation effects at grain boundaries in fluorite-structured ceramics. *J Am Ceram Soc.* 2002;85(9):2359–63.
60. Lin Y, Fang S, Su D, Brinkman KS, Chen F. Enhancing grain boundary ionic conductivity in mixed ionic-electronic conductors. *Nat Commun.* 2015;6:1–9.
61. Cho YH, Cho P-S, Auchterlonie G, Kim DK, Lee J-H, Kim D-Y, Park H-M, Drennan J. Enhancement of grain-boundary conduction in gadolinia-doped ceria by the scavenging of highly resistive siliceous phase. *Acta Mater.* 2007;55:4807–15.
62. Cho P-S, Lee SB, Cho YH, Kim D-Y, Park H-M, Lee J-H. Effect of CaO concentration on enhancement of grain-boundary conduction in gadolinia-doped ceria. *J Power Sources.* 2008;183:518–23.
63. Janz GJ, Tomkins RPT. Molten Salts: Vol. 5, Part 1, additional single and multi-component salt systems. electrical conductance, density, viscosity, and surface tension

data. J Phys Chem Ref Data. 1980;9:831–1021.

64. Jason Dale Nicholas. Low temperature constrained sintering of cerium gadolinium oxide films for solid oxide fuel cell applications. PhD Thesis, University of California; 2007.

SEÇÃO V

CONDUTIVIDADE ELETRÔNICA NO GDC COM ADIÇÃO DE SAIS

“The important thing in science is not so much to obtain new facts as to discover new ways of thinking about them.”

Sir Lawrence Bragg

SEÇÃO V

CONDUTIVIDADE ELETRÔNICA NO GDC COM ADIÇÃO DE SAIS

1. Introdução

O óxido de cério dopado com Gd (GDC) ou Sm (SDC) é um eletrólito promissor para Células a Combustíveis de Óxido Sólido a Temperaturas Intermediárias (IT-SOFC) (1–4). Estes eletrólitos possuem condutividade iônica por volta de $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ a 800 °C, maior do que a usualmente alcançada com os tradicionais eletrólitos baseados em zircônias estabilizadas (5). Independentemente desta vantagem, a 800 °C o Ce^{+4} é facilmente reduzido a Ce^{+3} sob condições anódicas, com o indesejável aumento da condutividade eletrônica. A incompatibilidade da expansão química entre o eletrólito e os eletrodos, resultado desta redução, afeta significativamente a robustez da célula. Os selantes e a degradação dos componentes e interfaces da célula também são muito afetados a temperaturas mais elevadas. Todas estas razões explicam a tendência em diminuir a temperatura de operação das SOFCs onde eletrólitos baseados em céria estão entre os melhores candidatos.

Se o desempenho de uma SOFC é significativamente beneficiado ao diminuir a temperatura de operação das células, aditivos de sinterização, na maioria óxidos, são estudados há mais de vinte anos para tentar reduzir a alta temperatura necessária para densificar os eletrólitos baseados em céria (geralmente por volta de 1500 °C) (6–31). Temperaturas de sinterização elevadas são conhecidas pelo alto consumo energético e limitam a adoção de soluções de processamento avançados (ex. co-sinterização eletrodo/eletrólito). No entanto, aditivos de sinterização também influenciam as propriedades elétricas dos eletrólitos, nomeadamente propriedades de transporte iônico e eletrônico. Isto significa que os aditivos de sinterização devem ser testados com respeito a todas as propriedades elétricas de transporte.

Aditivos de sinterização baseados em Co foram capazes de diminuir a temperatura de sinterização do GDC em níveis bem ajustados de concentração e perfis de sinterização (6–8,30). Outros metais de transição como aditivos de sinterização têm influência negativa na condutividade do contorno de grão, aumentando as perdas ôhmicas a temperaturas moderadas. Uma pesquisa recente no impacto da adição de óxidos de metais de transição (Co, Cu, Fe, Mn e V) na condutividade eletrônica do GDC mostrou uma tendência geral de aumento da condutividade tipo-p com respeito ao GDC puro e um efeito variável com respeito a condutividade tipo-n (30).

Alguns óxidos de metais alcalinos e/ou sais foram também avaliados como aditivos de sinterização de eletrólitos baseados em céria, ou usado na preparação de compósitos baseados em céria (15,32–37). Uma vez que o foco deste trabalho é a condutividade eletrônica, nesta pesquisa não serão abordadas informações sobre estes compósitos com carbonatos de metais alcalinos.

A eficácia dos óxidos e/ou sais de metais alcalinos como aditivos de sinterização já foi demonstrada (15). Porém, só recentemente o desempenho elétrico destes materiais foi considerado mais detalhadamente. A adição de Na_2CO_3 , Li_2CO_3 e LiNO_3 nos eletrólitos baseados em céria foi responsável pela diminuição da temperatura de sinterização a 1000 – 1100 °C (32–37). Os níveis de melhoria de condutividade (geralmente atribuídos a alta condutividade de contorno de grão) são ainda melhores do que aqueles vistos com os metais de transição. Essas melhorias são explicadas devido a mudanças nas características elétricas do contorno de grão (camadas de carga espacial e barreiras de potencial) ou devido a mecanismos de transporte dos íons óxido assistidos por outras espécies (compostos de metais alcalinos, espécies da fase gasosa) (32–37).

Trabalhos voltados a condutividade eletrônica de eletrólitos baseados em céria com metais alcalinos são ainda mais raros do que aqueles com adições de metais de transição. Todos eles envolvem compósitos com quantidades significantes de uma segunda fase. Como exemplos, a condutividade eletrônica do SDC com 50 % em volume de $\text{Li}_{0,62}\text{K}_{0,38}\text{CO}_3$ foi de $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ a 500–550 °C, duas a três ordens de magnitude menor do que a condutividade total (32). Para adições significantes (20% em massa \approx 40% em volume) de um carbonato alcalino com alta temperatura de fusão (Na_2CO_3) a céria dopada com Ca, a condutividade eletrônica em ar (na faixa de 400-800 °C) aumentou levemente com respeito ao eletrólito baseado em céria, mas bem abaixo da melhoria na condutividade observada para a condutividade total. O desempenho correspondente sob condições redutoras não pode ser avaliado devido a limitações envolvendo as características de dupla fase deste material (37). Compósitos baseados na céria dopada com Nd e misturas de Na_2CO_3 e Li_2CO_3 (25% em massa) mostraram um aumento considerável na condutividade total sob extrema pressão parcial de oxigênio ($\log(p\text{O}_2/\text{atm}) < -2,5$ e $\log(p\text{O}_2/\text{atm}) > -2,5$) a temperaturas abaixo e acima da formação dos carbonatos fundidos (450-650 °C) (36). Estas tendências podem indicar significantes contribuições do tipo n e tipo-p, respectivamente, quando sais de metais alcalinos são usados como aditivos de sinterização.

Para nosso conhecimento, não há nenhum trabalho sobre o impacto de pequenas adições de sais alcalinos na condutividade eletrônica dos eletrólitos baseados em GDC, questão importante para aplicações em células a combustível. Além disto, como já mencionado, a evidência publicada sobre o papel destes aditivos de sinterização na

condutividade do grão e contorno de grão são conflitantes. Uma análise detalhada do conjunto de propriedades elétricas destes materiais será o assunto principal deste trabalho.

Duas misturas eutéticas de carbonatos (NLC, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ e KNLC, $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$) foram selecionadas como aditivos de sinterização do GDC. Estas misturas têm temperaturas de fusão diferentes (500 e 397 °C respectivamente) e também distintas dos sais previamente estudados (Li_2CO_3 e LiNO_3). Densificação, tamanho de grão, medidas de condutividade de grão e contorno de grão foram complementadas com testes de polarização de Hebb-Wagner para avaliar a condutividade do tipo-n e tipo-p (38–41). O GDC puro e dopado com Co foram também testados como materiais de referência, para fazer uma comparação entre os desempenhos observados face aos dados da literatura (8,30,42), evitando comparação com dados de materiais de fontes distintas e preparados com rotas distintas. O procedimento experimental foi oportunamente apresentado. Recordam-se aqui os acrônimos dos materiais estudados, bem como composição e condições de queima (Tabela V.1).

Tabela V.1. Aditivos de sinterização do GDC, composição dos eletrólitos, acrônimos e condições de queima.

Aditivo de sinterização				Acrônimo	Sinterização	
Composição (mol%)	Acrônimo	Nominal*			Temp (°C)	Tempo (h)
		(% em mol)	(% em massa**)			
-	-	-	-	GDC	1500	4
-	-	-	-	GDC1100	1100	4
52 Li ₂ CO ₃ + 48 Na ₂ CO ₃	NLC	5	1,4	NLCGDC	1100	4
43,5 Li ₂ CO ₃ + 31,5 Na ₂ CO ₃ + 25 K ₂ CO ₃	KNLC	5	1,5	KNLCGDC	1100	4
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Co	2	0,9	CoGDC	1100	4

*Baseado na quantidade do precursor

** Assumindo decomposição total dos sais para óxido, desconsiderando perdas por volatilização.

2. Resultados e discussão

2.1. Análise microestrutural

As condições de sinterização do GDC (1500 °C/4 h) foram baseadas no conhecimento estabelecido dos requisitos de sinterização para obter membranas cerâmicas impermeáveis, imposição obrigatória em SOFCs (1,42). As condições de processamento (temperatura e tempo de patamar) para adições similares de sais de metais alcalinos (5% em mol) foram ajustadas para obter características finais similares. Para o CoGDC a composição foi escolhida com base na informação disponível na literatura, procurando garantir densificações semelhantes com condições de queima similares (6–8). Comparações dos materiais podem ser baseadas em composições similares, condições de processamento ou características

finais (ex. densificação ou tamanho de grão), porém sistemas distintos irão sempre envolver características distintas, como mostrado aqui.

A Figura V.1 mostra um conjunto de microestruturas típicas dos materiais estudados neste trabalho. O GDC (Figura V.1A) teve um tamanho de grão médio pouco maior que 2 μm (Tabela V.2). Materiais com adição de sais alcalinos sinterizados a 1100 $^{\circ}\text{C}$ mostram um tamanho de grão levemente maior do que o do GDC (NLCGDC, Figura V.1B) ou quase idêntico (KNLCGDC, Figura V.1C).

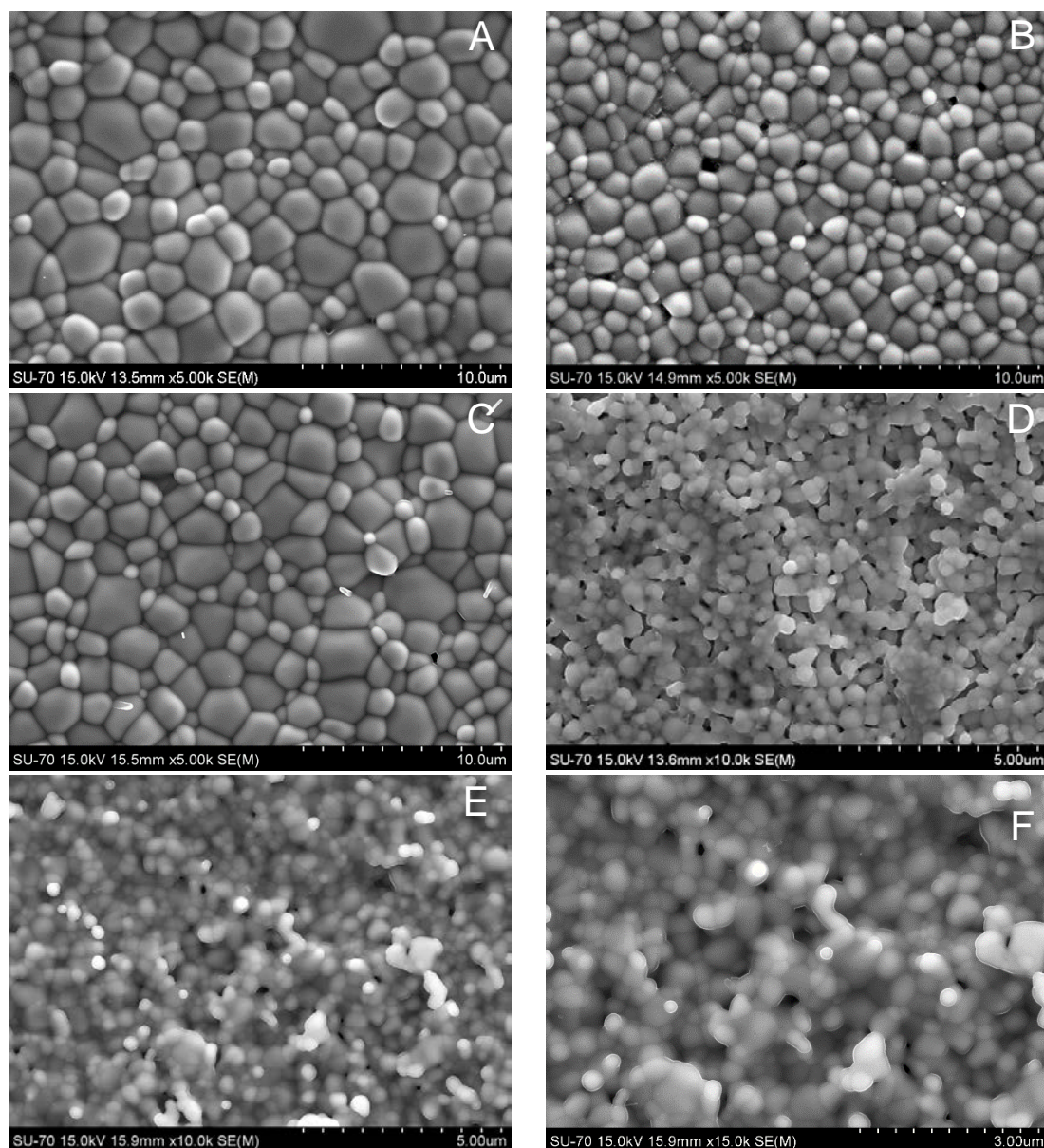


Figura V.1. Microestruturas dos eletrólitos baseados em GDC (superfície das amostras). A - GDC; B - NLCGDC; C - KNLCGDC; D - GDC1100; E e F - CoGDC. Em D, E e F são usadas ampliações distintas para mostrar tamanhos de grãos menores.

Para o GDC1100 (Figura V.1D) os grãos são submicrométricos. Amostras dopadas com Co sinterizadas a 1100 $^{\circ}\text{C}$ também mostram pequenos grãos, na faixa dos 500 nm.

Alguns pontos mais escuros, como nas Figuras V.1b e V.1d - V.1f correspondem a porosidade residual.

Densificações elevadas são óbvias em todos os casos com exceção do GDC1100 (ver Figura V.1 e Tabela V.2). Mesmo se as densificações estimadas estão sujeitas a incerteza experimentais (ex. volatilização parcial e/ou decomposição térmica dos sais precursores), as densificações elevadas observadas por SEM são similares. Assim sendo, a porosidade residual pode ser assumida irrelevante com respeito ao comportamento elétrico. De modo contrário, a baixa densificação do GDC puro sinterizado a 1100 °C é óbvia e certamente tem influência nas propriedades elétricas (43). Isto explica a procura tecnológica por aditivos de sinterização apropriados.

Tabela V.2. Características microestruturais e estruturais dos eletrólitos baseados em GDC.

Acrônimo	Densificação (%)	Tamanho de grão (μm)	Parâmetro de rede (Å)
GDC	$97,4 \pm 1,0$	$2,58 \pm 0,11$	5,419(3)
GDC1100	$72,5 \pm 0,1$	$0,54 \pm 0,01$	-
NLCGDC	$98,3 \pm 1,7$	$1,87 \pm 0,04$	5,419(0)
KNLCGDC	$95,7 \pm 0,8$	$2,55 \pm 0,05$	5,418(5)
CoGDC	$96,1 \pm 1,7$	$0,54 \pm 0,04$	5,418(6)

Tentativas de identificar a localização dos aditivos de sinterização utilizando EDS foram na sua maioria inconclusivas. A Figura V.2 apresenta resultados dos testes utilizando o NLCGDC. Linhas de perfis de concentração (Ce, Gd e Na, Li está fora das capacidades analíticas do EDS) cruzando múltiplos grãos e contornos de grão mostram pequenas flutuações em torno de baixos valores. Em alguns casos, um pico de Na relativamente mais largo sugere uma potencial mudança local de concentração de Na com a posição. Porém, a topografia pode também afetar este tipo de observação. Além disso, há uma considerável proximidade entre os picos de energia de EDS do Na (série K), Ce e Gd (série M) limitando a precisão da quantificação. Isto foi confirmado com a análise por EDS do GDC puro, apresentando concentração similar a do NLCGDC, quando o Na foi especificado com um dos possíveis cátions constituintes além de Ce e Gd (ver Tabela V.3). Esta situação também explica o pequeno desvio entre a razão nominal Ce/Gd quando o Na é incluído na análise.

Comentários similares podem ser usados para descrever os materiais dopados com Co. As características microestruturais destes materiais (ex. tamanho de grão sub-micrométrico) são bem documentadas e não serão abordadas por essa razão (6–8,13). A análise de EDS do CoGDC confirmou a presença de uma quantidade residual de Co nas amostras sinterizadas (Tabela V.3).

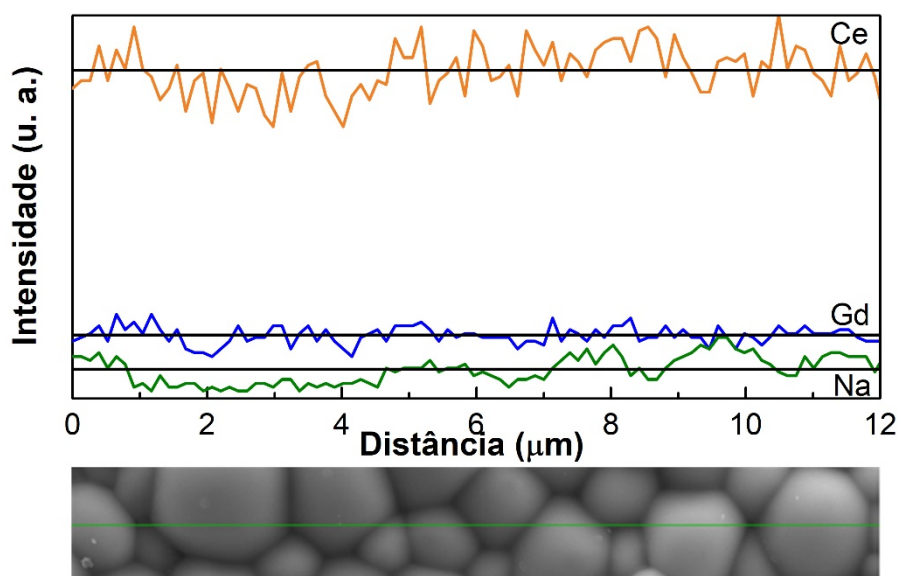


Figura V.2. Linhas de perfil de concentração do Ce, Gd e Na no NLCGDC. Linhas pretas horizontais indicam a média de valores para cada elemento.

Tabela V.3. Resultados da análise de EDS dos eletrólitos baseados em GDC.

Acrônimo	Cation (% atômica)				
	Ce	Gd	Na	K	Co
GDC	90,3	9,7	-	-	-
GDC*	84,0	11,1	4,8	-	-
NLCGDC	85,9	9,2	4,9	-	-
KNLCGDC**	86,2	8,6	5,2	0,0	-
KNLCGDC***	69,9	6,5	7,4	16,2	-
CoGDC	89,5	10,4	-	-	0,1

*Análise no mesmo GDC assumindo a presença de Na.

**Análise fora da região com uma concentração local de K (Figura V.3).

***Análise dentro da região com concentração local de K (Figura V.3).

Em raras circunstâncias (Figura V.3), foram identificadas concentrações localizadas de K, correspondendo a pequenas partículas ricas em potássio no KNLCGDC (Tabela V.3). A singularidade destas regiões foi óbvia a partir de múltiplas observações. Tentativas de achar o K fora desses pontos localizados foram infrutíferas. A incerteza na determinação do Na nessas análises foi mais uma vez confirmada, com o Na no mesmo nível do GDC puro, e sem vestígio de K (Tabela V.3)

Os resultados de EDS podem ser facilmente compreendidos a partir das características dos sistemas. De fato, os pontos de fusão do KNLC ou NLC são consideravelmente baixos (aproximadamente 397 e 500 °C, respectivamente). A volatilização e decomposição parcial (para óxidos de metais alcalinos + CO₂) dos carbonatos de metais alcalinos são previsíveis a temperaturas de sinterização de 1100 °C. Para cada cátion individual o teor máximo de seu respectivo óxido é próximo de 1% em massa (Tabela V.1).

Cátions de metais alcalinos residuais dissolvidos na rede ou presentes em camadas finas formadas pelas regiões dos contornos de grão e/ou pontos triplos entre grãos adjacentes estão fora da capacidade analítica do SEM/EDS.

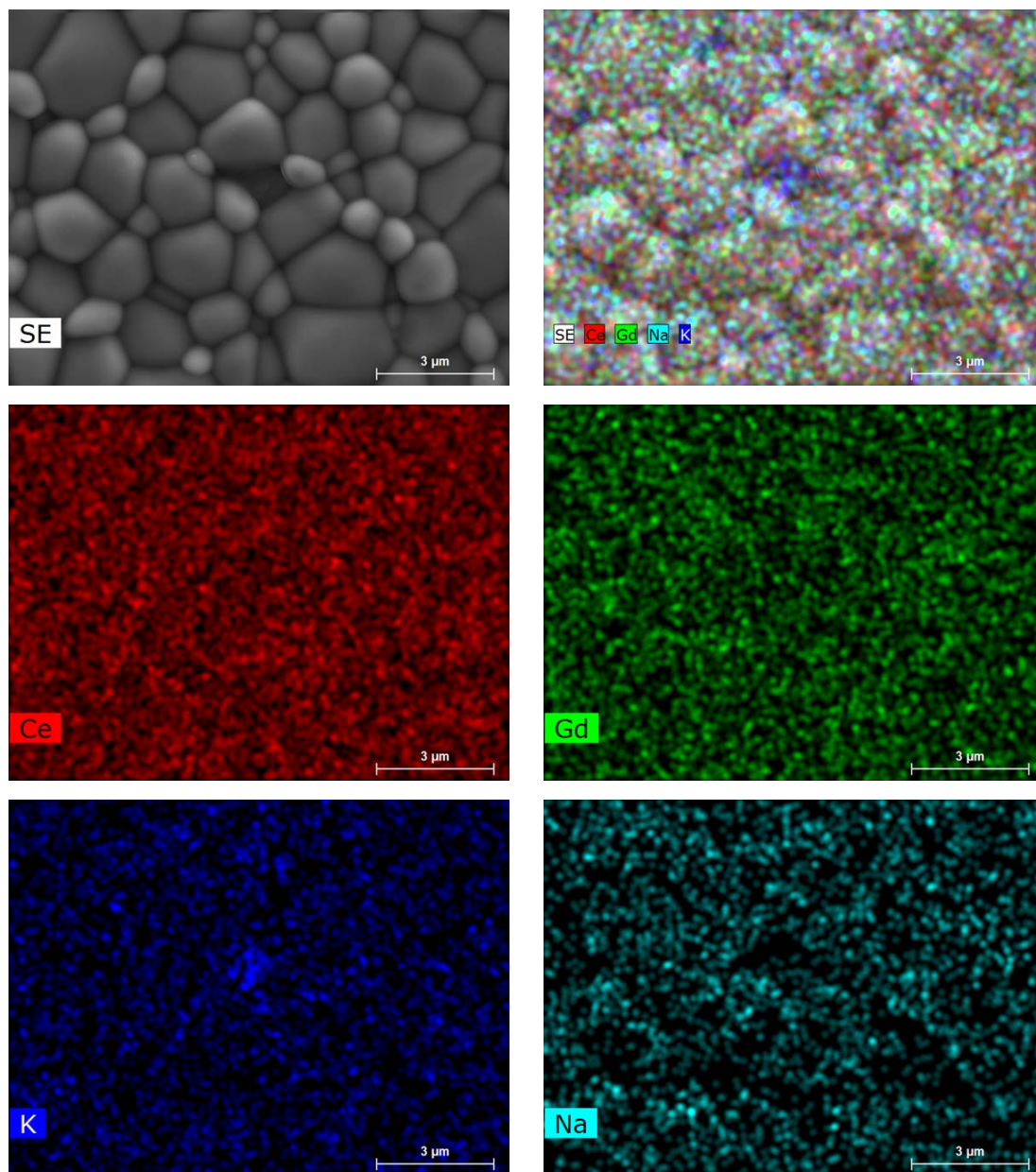


Figura V.3. Microestrutura e mapas de número atômico correspondentes (combinados e individuais) do KNLCGDC. As legendas inseridas são autoexplicativas.

A difícil localização e quantificação de cátions de metais alcalinos é conhecida de trabalhos anteriores em materiais similares. Inspeções por microscopia eletrônica de transmissão mostraram a coexistência de filmes intergranulares amorfos e contornos de grão limpos (44). A análise superficial por espectrometria de massa de íons secundários (SIMS) foi capaz de detectar a presença desses cátions com diminuição da concentração com o aumento da temperatura de queima (35).

A dissolução dos cátions de metais alcalinos na rede do GDC é uma possibilidade, porém menos provável. Primeiramente, há uma diferença significativa entre os raios dos cátions do GDC e os potenciais dopantes (raios com coordenação VIII: 97 (Ce^{4+}), 151 (K^+), 118 pm (Na^+)). Somente Li^+ (92 pm) pode ser acomodado com uma incompatibilidade mínima de tamanho (45). Além disso, a fácil difusão de cátions maiores dentro do GDC implicaria vacâncias móveis metálicas, o que é improvável quando temperaturas de processamento moderadas (1000 – 1100 °C) são usadas. A substituição parcial poderia ser observada durante a sinterização assistida pela fase líquida, envolvendo transporte local de todos os cátions do GDC para novas localizações na rede durante o crescimento dos grãos. Neste caso uma microestrutura do tipo casca-núcleo poderia ser esperada (núcleo de GDC com camadas de metais alcalinos). A dimensão submicrométrica dos pós iniciais do GDC (aproximadamente 100 nm) e a resolução espacial do EDS impediram a confirmação desta possibilidade.

A falta de fase secundárias e a improvável dissolução de cátions de metais alcalinos na rede do GDC são coerentes com a caracterização estrutural destes materiais. A Figura V.4 mostra os padrões de XRD de todos os materiais em consideração. A presença dos picos usuais do GDC é comum para todos os materiais. Todos os picos tiveram alinhamento completo, resultando em parâmetros de rede similares (Tabela V.2).

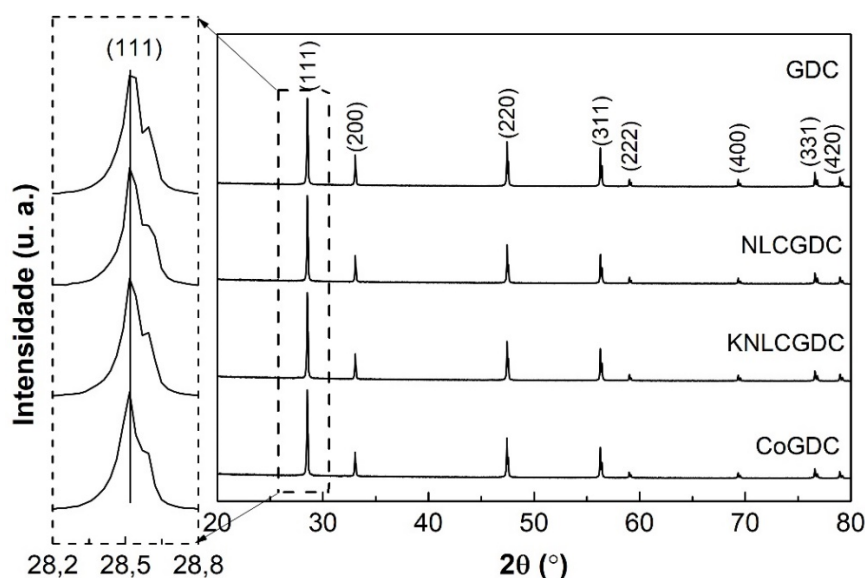


Figura V.4. Padrões de XRD dos pós das amostras baseados em GDC após sinterização a 1100 °C. Também inclui o padrão do GDC puro (sinterizado a 1500 °C), com destaque nos picos (111) para mostra o alinhamento entres os padrões.

Em trabalhos utilizando LiNO_3 como aditivo de sinterização (3% em mol), sinterizado a 800 °C, os padrões de XRD do GDC com esse aditivo não mostraram nenhum sinal de dissolução do Li^+ na rede do GDC (44). No entanto, uma pequena solubilidade de cátions de

Na^+ e Li^+ na rede da céria pode também ser admitida na literatura (35,46). Obviamente, a solubilidade é uma função exata dos aditivos de sinterização e do histórico térmico das amostras, e não pode ser excluída em todos os casos (35). Esta discussão será retomada na análise da condutividade elétrica.

2.2. Condutividade total

A Figura V.5 mostra gráficos de impedância para os eletrólitos baseados em GDC, em ar a 250 °C, usando a representação usual de componente imaginária ($-Z''$) vs real (Z') com valores normalizados para as dimensões da célula. Estes espectros mostram dois arcos bem definidos correspondentes ao grão (frequências mais altas) e contorno de grão (frequências intermediárias). Um circuito equivalente contendo dois circuitos elementares resistência||elemento de fase constante ($R||CPE$) em série foi usado para ajustar os espectros. A temperaturas mais elevadas a separação dos arcos de grão e contorno de grão desaparece, mas a resistência total da célula ainda pode ser vista a partir do intercepto do arco do eletrodo com o eixo Z' .

Uma inspeção superficial destes dados confirma o baixo desempenho elétrico dos eletrólitos porosos como o GDC1100 contra o GDC sinterizado a 1500 °C. A porosidade aumenta a impedância total da célula, sendo mais evidente o contributo a frequências intermediárias. Para valores altos de porosidade o aqui chamado arco de grão é também afetado, desviando de valores observados para GDC denso (43). As cerâmicas porosas não se qualificam como eletrólitos para SOFC (o ar e o combustível não podem entrar em contato diretamente por difusão em fase gasosa), por isso o GDC1100 será descartado na discussão a seguir.

Os espectros na Figura V.5 também apresentam o papel descrito como positivo da adição de Co na condutividade, com arcos de grão e contorno de grão menores em magnitudes do que aquele observado para o GDC denso (6–8). No entanto, focando novamente este trabalho no papel dos sais de metais alcalinos como aditivos de sinterização, estes espectros destacam arcos de contorno de grão para o NLCGDC e KNLCGDC maiores do que os do GDC puro denso. A impedância do grão é menos sensível aos aditivos, mas pode ser vista a temperaturas mais baixas uma queda considerável na condutividade. Valores exatos da condutividade do grão (σ_g), contorno de grão (σ_{cg}) e total (σ_t) a 250 °C estão listadas na Tabela V.4, junto com os valores correspondentes de energia de ativação (E_a) a baixa temperatura.

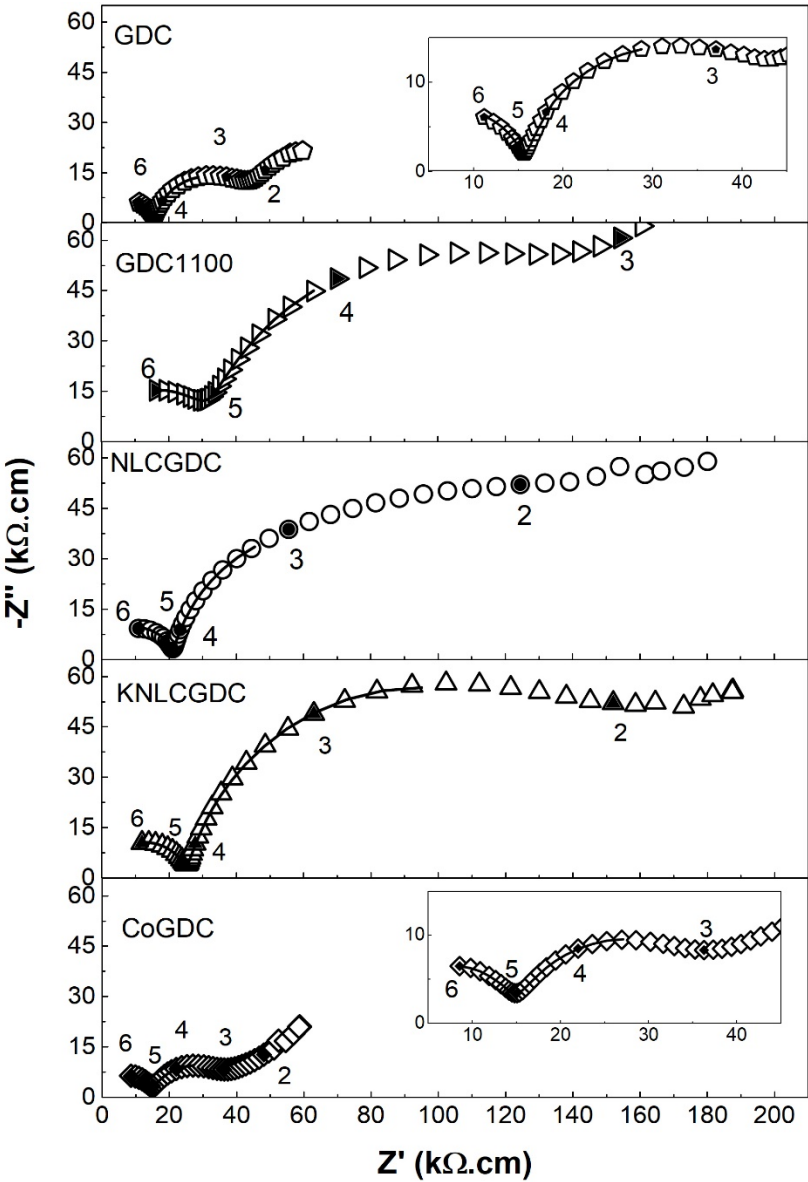


Figura V.5 Espectros de impedância dos eletrólitos baseados em GDC a 250 °C em ar. Números próximos dos espectros indicam o \log_{10} da frequência.

Tabela V.4. Condutividade (total- σ_t , grão- σ_g , e contorno de grão- σ_{cg} , em $S.cm^{-1}$) em ar a 250 °C e energias de ativação correspondentes (E_a , 200-300 °C, em $kJ.mol^{-1}$) para os materiais baseados em GDC.

Acrônimo	σ_t		σ_g		σ_{cg}	
	$\times 10^5$	E_a	$\times 10^5$	E_a	$\times 10^5$	E_a
GDC	1,64	80,9	6,52	73,2	2,19	85,3
GDC1100	0,57	83,8	3,33	72,7	0,69	90,8
NLCGDC	0,91	85,0	4,70	75,6	1,12	86,6
KNLCGDC	0,64	88,3	3,95	74,8	0,76	89,0
CoGDC	2,47	77,6	6,85	72,2	3,87	88,9

Como esperado para eletrólitos baseados em céria e confirmado neste trabalho após medidas de condutividade eletrônica, a condutividade total em ar é predominantemente iônica (>99,9%). A condutividade do grão corresponde ao transporte dentro da rede enquanto a

condutividade do contorno de grão destaca o impacto das características microestruturais no transporte iônico.

Uma vez que nestes materiais a condutividade do grão corresponde ao transporte iônico na rede, uma atenção específica deve ser dada a este tipo de condutividade para discutir o papel dos íons de metais alcalinos nestes materiais, nomeadamente na energia de ativação (E_a , Tabela V.4).

Cátions metálicos alcalinos substitucionais na rede do GDC devem formar defeitos negativos triplamente carregados (A_{Ce}''' , onde A= K, Na ou Li na posição do Ce na rede, e o superscrito ' indica uma carga negativa, pela notação de Kroger-Vink). Estes defeitos devem aumentar a concentração das vacâncias de oxigênio (V_O'') de acordo com a condição simplificada da eletroneutralidade (Reação (V.1)):



onde o superscrito ' indica uma carga positiva e Gd_{Ce}' corresponde ao ion Gd trivalente na posição do Ce tetravalente. Concentrações de Li tão pequenas quando 5% atômico (com respeito a quantidade de cátions de GDC na rede) deve gerar mais vacâncias de oxigênio do que 10% atômico de Gd na posição substitucional. No entanto, defeitos altamente carregados com sinais opostos associam-se fortemente devido a interações coulômbicas (47–49). Além disso, eletrólitos com estrutura fluorita com grandes concentrações de defeitos apresentam uma significativa ordenação de defeitos (50). Associação de defeitos e a tendência a ordenação deve impactar negativamente a condutividade iônica do grão bem como aumentar significativamente a sua energia de ativação. Uma condutividade de grão mais baixa pode ser vista neste trabalho, porém não há evidência para aquilo que presumidamente seria um efeito substancial de associação de defeitos/ordenação, onde o aumento da energia de ativação da condutividade de grão deveria exceder largamente 10 – 20 kJ.mol⁻¹ (47). Uma pequena queda da condutividade do grão e uma energia de ativação quase constante são inconsistentes com solubilidade significativa dos metais alcalinos em posições substitucionais e associação de defeitos/ordenação.

Uma possibilidade alternativa seria a presença de cátions de metais alcalinos em posições intersticiais. Os cátions de metais alcalinos de maior tamanho, presentes como defeitos positivos (A_i^*), seriam responsáveis pela diminuição parcial das vacâncias de oxigênio e expansão da rede. Dados de XRD não mostram tal tendência. Em geral, a caracterização elétrica e estrutural sugere uma modesta ou até mesmo nula solubilidade de cátions de metais alcalinos na rede do GDC para os aditivos de sinterização e condições de queima aqui usadas.

A Figura V.6 mostra gráficos do tipo Arrhenius da condutividade total das amostras

baseadas em GDC na faixa de temperaturas de 200 a 600 °C. Enquanto os espectros de impedância a baixa temperatura dos materiais com adições de sais alcalinos apresentam baixo desempenho em relação ao GDC puro, a temperaturas mais altas, esta realidade muda. Somente a condutividade do GDC1100 permanece baixa e insuficiente com a temperatura. A 600 °C GDC, NLCGDC e KNLCGDC apresentam condutividades totais muito próximas, resultado de uma diminuição dos efeitos bloqueadores no contorno de grão com o aumento da temperatura (Tabela V.5).

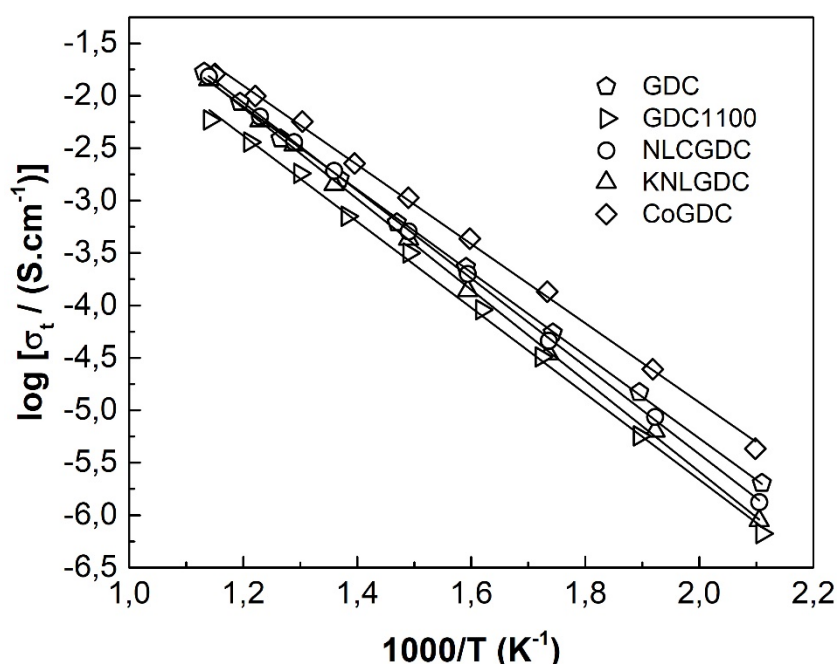


Figura V.6. Gráfico do tipo Arrhenius da condutividade total dos eletrólitos baseados em GDC com adições de sais alcalinos, sinterizados a 1100 °C. GDC dopado com cobalto sinterizado a 1100 °C e GDC puro sinterizado a 1500 °C são apresentados para comparação.

Tabela V.5. Condutividade total (σ_t) em ar e parâmetros da condutividade eletrônica tipo-p (σ_p) e tipo-n (σ_n) todos a 600 °C, para materiais baseados em GDC. Também se apresenta a energia de ativação das condutividades eletrônicas (E_a , 600-750 °C, kJ.mol^{-1}) (ver no texto o significado para todos os parâmetros).

Acrônimo	$\sigma_t \times 10^2$ (S.cm^{-1})	σ_p			σ_n			
		$\sigma_{p,o} \times 10^5$ (S.cm^{-1})	p	E_a	$\log(p\text{O}_2/\text{atm})$ ($\sigma_p = \sigma_n$)	$\sigma_p = \sigma_n \times 10^6$ (S.cm^{-1})	n	E_a
GDC	1,69	1,34	5,2	123	-5,99	0,96	4,8	185
NLCGDC	1,54	0,88	6,9	134	-5,70	1,30	6,6	165
KNLCGDC	1,43	1,25	4,1	112	-5,55	0,99	6,5	168
CoGDC	1,62	1,62	5,1	122	-5,20	1,55	5,1	174

2.3. Condutividade eletrônica

O efeito dos aditivos de sinterização de sais alcalinos na condutividade eletrônica (σ_e) só foi considerado em materiais com metais de transição (8,30). No entanto, antes da

apresentação dos resultados da condutividade eletrônica, será apresentado todo o procedimento envolvido na análise da polarização de Hebb-Wagner.

2.3.1. Análise dos dados da polarização de Hebb-Wagner

O modelo de Hebb-Wagner entre a relação da corrente (I_e) cruzando uma célula e uma tensão aplicada (V) pode ser expresso como (38–41) (Equação (V.2)):

$$I_e = (SRT/FL) \cdot [\sigma_n^* (e^{VF/RT} - 1) + \sigma_p^* (1 - e^{-VF/RT})] \quad (V.2)$$

onde S é a área do eletrodo e L a espessura da célula, T , R e F são a temperatura absoluta, constantes dos gases e Faraday respectivamente, e σ_n^* e σ_p^* são a condutividade por elétrons e buracos na pressão parcial de oxigênio no eletrodo reversível (p_{ref} , ar nas condições presentes). Para eletrólitos sólidos cerâmicos com íon óxido, a solução tradicional para estimar σ_n^* e σ_p^* a partir dos dados experimentais é baseada na manipulação da Equação (V.2) para obter uma relação linear (Equação (V.3)) (40):

$$I_e / (1 - e^{-VF/RT}) = (SRT/FL) \sigma_n^* \cdot e^{VF/RT} + (SRT/FL) \sigma_p^* \quad (V.3)$$

Inclinações e interceptos de $I_e / (1 - e^{-VF/RT})$ vs. $e^{VF/RT}$ podem ser usados para estimar σ_n^* e σ_p^* .

A Figura V.7. mostra um exemplo dos dados extraídos para o NLCGDC a 600 °C (I_e vs. V , Figura V.7A). O gráfico alternativo (Equação (V.3) e Figura V.7B) mostra um desvio considerável entre as linhas de tendência e dados das medidas, e também um coeficiente de correlação (R^2) muito baixo, comum a maioria dos experimentos. Estes ajustes implicam más estimativas de σ_n^* e σ_p^* .

Uma estimativa alternativa da condutividade eletrônica ($\sigma_{e,a}$) pode ser obtida a partir de pequenos incrementos da tensão ($\Delta V = V_2 - V_1$) e corrente ($\Delta I_e = I_2 - I_1$) através da célula (Figura V.7C), utilizando (Equação (V.4)):

$$\sigma_{e,a} = (L/S) \cdot (1/R_{e,a}) = (L/S) \Delta V / \Delta I_e \quad (V.4)$$

Aqui $R_{e,a}$ é a resistência eletrônica aproximada dentro do intervalo em consideração. Os valores extremos de $pO_{2,i}$ correspondentes aos pontos considerados ($i = 1$ ou 2) podem ser obtido a partir da relação de Nernst:

$$V_i = (RT/4F) \cdot \ln (p_{ref}/pO_{2,i}) \quad (V.5)$$

A Equação (V.5) especifica que para um transporte iônico nulo através da célula, um gradiente de potencial químico de oxigênio é desenvolvido com magnitude equivalente a tensão aplicada (51).

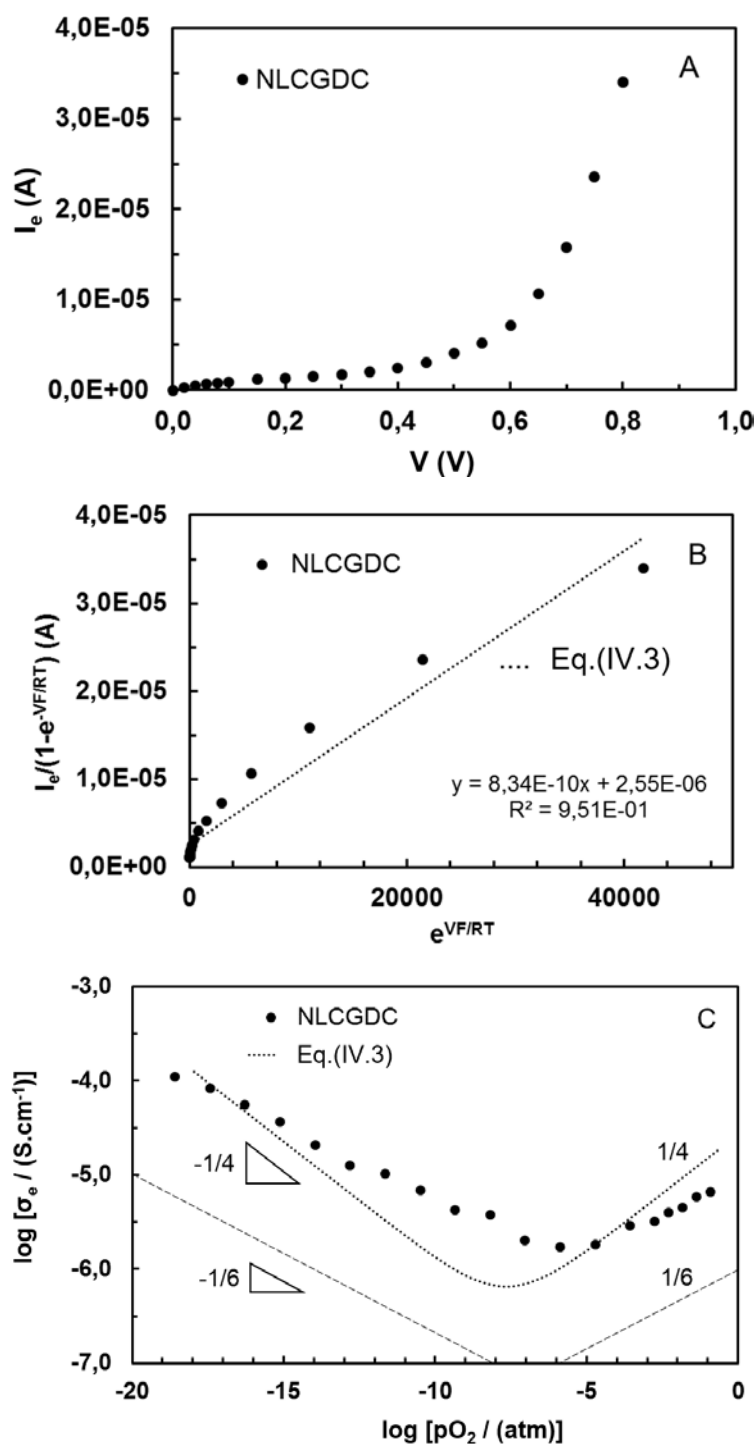


Figura V.7. A – Dados das medidas de polarização de Hebb-Wagner (NLCGDC, a 600 °C); B – Gráfico alternativo para extrair valores de σ_e (Equação (V.3)); C – Estimativa discreta de σ_e utilizando Equação (V.4) (círculos preenchidos) e resultados da regressão da Equação (V.3) (linha pontilhada, $\pm 1/4$ de inclinação). As inclinações $\pm 1/6$ são também apresentadas como guia. Ver texto para detalhes.

A seleção de valores adequados de pO_2 para descrever o valor de $\sigma_{e,a}$ (Equação (V.4) e (V.5)) é obviamente uma componente essencial. Uma vez que são necessárias escalas logarítmicas para cobrir toda a escala de σ_e e pO_2 , uma média aparentemente adequada de valores de pO_2 ($p_{med} = pO_{2,med}$) entre incrementos de V_i/pO_2 , (V_1 e V_2 , $pO_{2,1}$ e $pO_{2,2}$) será uma

média geométrica (Equação (V.6)):

$$P_{med} = (pO_{2,1} \cdot pO_{2,2})^{1/2} \quad (V.6)$$

com

$$\log p_{med} = \frac{1}{2} \cdot (\log pO_{2,1} + \log pO_{2,2}) \quad (V.7)$$

A eficácia desta seleção será mostrada abaixo.

Os subscritos “e,a” usados em $\sigma_{e,a}$ e $R_{e,a}$ (Equação (V.4)) especificam que estes valores são aproximações. De fato, a derivada de I_e com respeito a V (dI_e/dV), obtida da Equação V.2, para uma dada tensão aplicada (V_i) é (Equação (V.8) e (V.9)), é:

$$(dI_e/dV)|_{V=V_i} = (1/R_e)|_{V=V_i} \quad (V.8)$$

com $R_e|_{V=V_i}$ a resistência eletrônica exata a $pO_{2,i}$

$$R_e|_{V=V_i} = (L/S) \cdot (1/\sigma_e)|_{V=V_i} \quad (V.9)$$

A condutividade eletrônica exata a p_{med} ($\sigma_{e,med}$) pode ser descrita como:

$$\sigma_{e,med} = \sigma_{p,med} + \sigma_{n,med} = \sigma_{p,o} \cdot p_{med}^{1/4} + \sigma_{n,o} \cdot p_{med}^{-1/4} \quad (V.10)$$

onde $\sigma_{p,o}$ e $\sigma_{n,o}$ são a condutividade tipo-p e tipo-n extrapolada a unidade da pressão parcial de oxigênio (ex. 1 atm) (41). Pares de $\sigma_{e,med}$, p_{med} descrevem o comportamento exato do material.

A manipulação conjunta das Equações (V.2) e (V.4)-(V.10) resulta em:

$$\Delta I_e = (SRT/FL) \cdot \sigma_{e,med} \cdot (e^{\Delta VF/2RT} - e^{-\Delta VF/2RT}) \quad (V.11)$$

Finalmente, o desvio relativo entre a condutividade eletrônica estimada e os valores reais ($(\sigma_{e,a} - \sigma_{e,med})/\sigma_{e,med}$) pode ser expressa como:

$$(\sigma_{e,a} - \sigma_{e,med})/\sigma_{e,med} = (RT/F\Delta V) \cdot (e^{\Delta VF/2RT} - e^{-\Delta VF/2RT}) \quad (V.12)$$

Para temperaturas extremas e incrementos de tensão utilizados neste trabalho, este desvio (expresso em porcentagens) é menor que 2%, como mostra a Figura V.8.

A Figura V.7C apresenta um desvio considerável entre os dados de condutividade eletrônica obtidos da Equação (V.4) e resultados da regressão usando a Equação (V.3). A discussão realizada mostrou a qualidade excelente dos dados de σ_e obtidos da Equação (V.4) quando as resistências eletrônicas estimadas estão devidamente relacionadas com um valor de pO_2 específico. De fato, o procedimento de regressão (Figura V.7B) geralmente usado com dados da polarização de Hebb-Wagner mostra algumas limitações quando a

dependência assumida de $\pm 1/4$ para $\log \sigma_e$ vs. $\log pO_2$ (assinalada na Figura V.7C) não é observada. Esta realidade é já conhecida de trabalhos anteriores (30).

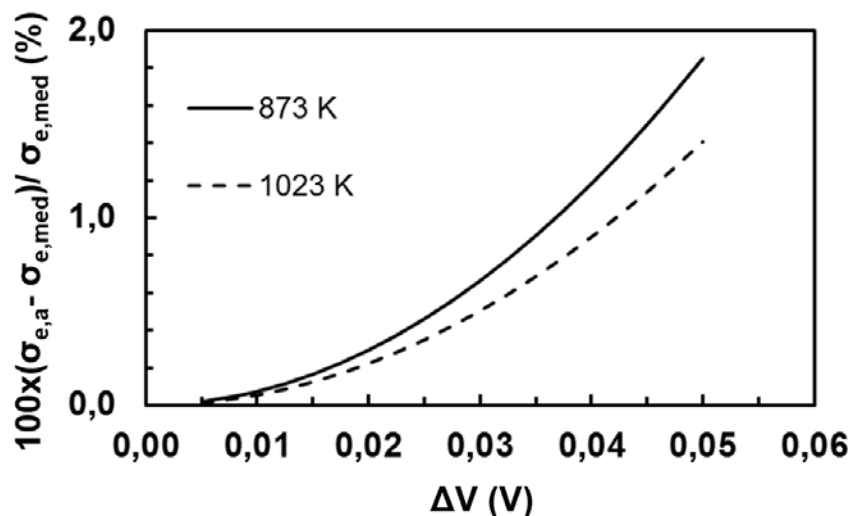


Figura V.8. Erros estimados (%) nas estimativas discretas de σ_e (como na Figura V.7) para incrementos de tensão distintos (ΔV) nos experimentos de polarização de Hebb-Wagner (ver texto para detalhes).

Por último, a precisão do procedimento adotado pode ser facilmente demonstrada, abrangendo situações em que as dependências $\pm 1/4$ acima mencionadas não são totalmente obedecidas, como observado aqui. Pelo contrário, a seleção inadequada de um pO_2 para cada leitura de resistência eletrônica (ex., $pO_{2,1}$ ou $pO_{2,2}$ ao invés de p_{med}) pode facilmente originar desvios na ordem de 20% com respeito aos valores atuais, para condições experimentais similares com aquelas usadas neste trabalho.

2.3.2. Condutividade do tipo-n e tipo-p

A Figura V.9 mostra as dependências da condutividade eletrônica em função da pressão parcial de oxigênio para todos os materiais e temperaturas, obtidas como discutido previamente. Tendências lineares dos pontos próximos a transição p-n (ponto mais baixo na curva em “formato de V” nos gráficos da Figura V.9) foram usadas para extrair os parâmetros da condutividade eletrônica (Tabela V.5). As inclinações das retas correspondentes (nomeadas aqui de $1/p$ e $1/n$ para uma relação mais fácil com a respectiva contribuição associada) adota as dependências empíricas:

$$\sigma_p = \sigma_{p,o} \cdot pO_2^{1/p} \quad (V.13)$$

$$\sigma_n = \sigma_{n,o} \cdot pO_2^{-1/n} \quad (V.14)$$

$\sigma_{p,o}$ e $\sigma_{n,o}$ têm o significado antes introduzido.

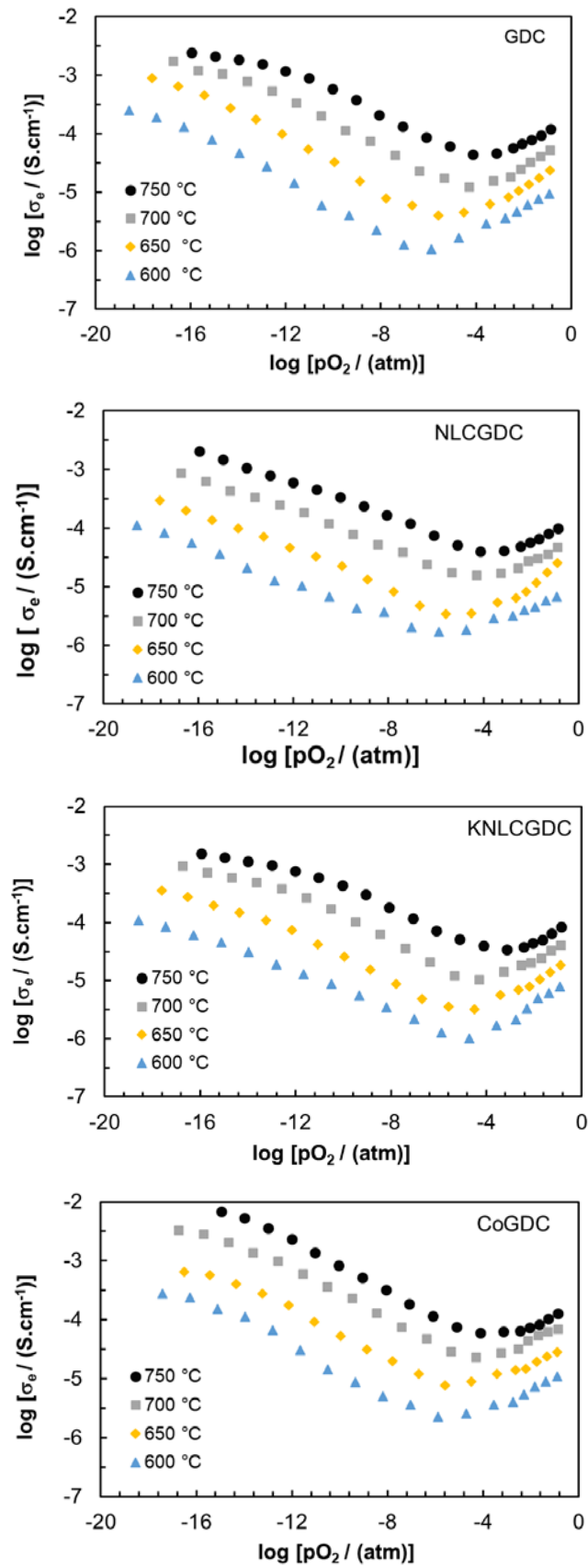


Figura V.9 Condutividade eletrônica dos materiais baseados em GDC obtidos a partir dos experimentos de polarização de Hebb-Wagner.

$\sigma_{p,o}$ e p são parâmetros fiáveis (Equação (V.13)) obtidos por regressão e os seus valores estão listados na Tabela V.5. Os valores de $\sigma_{p,o}$ estão próximos da faixa dominante de σ_p e os conjuntos correspondentes de dados mostram uma única dependência de pO_2 . Pelo contrário, dentro da região dominante do regime tipo-n foram encontradas diversas inclinações (assim como em outros trabalhos (30)), e $\sigma_{n,o}$ está distante desta região. Para evitar as limitações inerentes a uma extrapolação similar, estão listados na Tabela V.5 somente os valores de $\sigma_p = \sigma_n$, o correspondente valor de pO_2 , e o expoente n obtido numa região próxima desta condição (Equação (V.14)).

Os valores de condutividade total a 600 °C também estão incluídas na Tabela V.5. Para todos os eletrólitos, o número de transporte eletrônico em oxigênio puro foi na ordem ou até mesmo mais baixo que 10^{-3} . O GDC com adições de sais alcalinos tem uma condutividade do tipo-p levemente menor do que o GDC e CoGDC. A Figura V.10A apresenta os valores de condutividade do tipo-p para o GDC com adições de sais (símbolos preenchidos) e do GDC puro e o CoGDC (símbolos vazios). A tendência observada com as adições de sais é o oposto das tendências comuns quando metais de transição são usados como aditivos de sinterização (30).

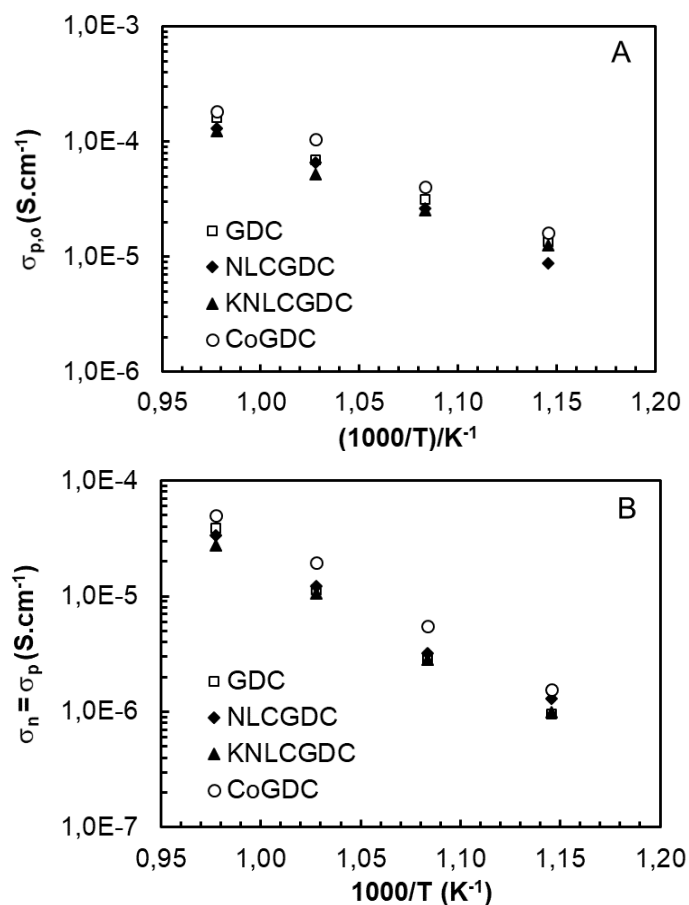


Figura V.10. Gráficos do tipo Arrhenius da condutividade eletrônica dos eletrólitos baseados em GDC obtidos a partir dos experimentos de polarização de Hebb-Wagner. (A) – $\sigma_{p,o}$; (B) – $\sigma_p = \sigma_n$.

A condutividade eletrônica na região de transição p-n ($\sigma_p = \sigma_n$) para o GDC com sais alcalinos é também menor do que no GDC e CoGDC (Figura V.10B). O significado exato destes valores deve ser considerado com precaução já que os valores correspondem a pO_2 levemente distintos (Tabela V.5). No geral, estes dados qualificam os eletrólitos com GDC e sais alcalinos como aditivos de sinterização como materiais competitivos com respeito ao transporte eletrônico, nomeadamente com respeito ao GDC e ao CoGDC.

Para toda a faixa de temperatura mostrada neste trabalho os parâmetros p e n (Equações (V.13) e (V.14)) tiveram valores médios de 5,3 e 5,3 (GDC), 5,9 e 6,6 (NLCGDC), 4,9 e 6,1 (KNLCGDC) e 5,3 e 5,1 (CoGDC), respectivamente. Estes parâmetros são de especial interesse, já que eles podem ser relacionados a química dos defeitos e mecanismos de transporte elétrico destes materiais. Valores superiores a 4 indicam um desvio do comportamento ideal que pode ser atribuído a regimes de alta concentração de defeitos. Um valor do parâmetro n grande pode ser parcialmente explicado pelo mecanismo de pequenos pólarons (Ce_{Ce}'), onde saltos eletrônicos requerem um íon de Ce_{Ce} junto a um Ce_{Ce}' . Com o aumento da população de pequenos pólarons (com a redução) a probabilidade de ter estes vizinhos diminui. Como consequência, espera-se um efeito de nivelamento para a condutividade do tipo-n a temperaturas mais altas e em condições redutoras, conforme observado.

No GDC com sais de metais alcalinos os valores de n foram maiores que 6. Isso pode implicar um efeito específico de bloqueio de elétrons nesses materiais. Um efeito bloqueador de elétron no contorno de grão parece possível (maior tamanho de grão para KNLCGDC com $n = 6,1$ e menor para o NLCGDC com $n = 6,6$), porém isso precisaria de uma confirmação experimental adequada para ultrapassar o nível da especulação. Por último, dentro dos domínios experimentais de pO_2 onde a condutividade do tipo p prevalece, valores de inclinações estimados podem ser influenciados pela vizinhança do mínimo da curva (declive zero) em “formato de V” (Figura V.9). Isso explicaria o desvio de 4 para 5 no valor de p na maioria dos materiais.

3. Comentários finais

Sais de metais alcalinos são aditivos de sinterização eficazes, mas o seu impacto no desempenho elétrico do GDC ainda merece atenção devido a diferentes tendências reportadas. Trabalhos prévios em sistemas similares envolveram aditivos como o $LiNO_3$ ou o Li_2CO_3 (33–35,44). O tamanho do Li^+ pode ser acomodado na rede do GDC. Porém seria fonte de ordenação significativa e perda de mobilidade dos defeitos de oxigênio. Efeitos positivos de condutividade elétrica (iônica) no grão relatados anteriormente não foram confirmados.

Uma grande melhoria na condutividade do contorno de grão com alguns sais alcalinos e temperaturas de queima específicas sugerem que o ponto de fusão e a decomposição térmica dos sais são parâmetros cruciais. O LiNO_3 parece ser superior ao Li_2CO_3 devido a baixas temperatura de fusão e de decomposição/volatilização. Isto pode explicar o baixo desempenho elétrico em materiais sinterizados somente a 800 °C em relação aqueles sinterizados a 1000-1100 °C. Está relatada a perda de Li a temperaturas de sinterização elevadas e a presença do Li em materiais sinterizado a temperaturas moderadas (35,44). Ajustes das composições de sais de metais alcalinos (de sais unitários ou misturas eutéticas) e diferentes perfis de sinterização podem ser usados para tentar otimizar as propriedades de transporte do grão e do contorno de grão, explorando distintas temperaturas de fusão decomposição/volatilização.

O NLC e KNLC com temperaturas de fusão entre as do LiNO_3 e Li_2CO_3 , mostraram alta eficiência como aditivos de sinterização, mas o desempenho elétrico revelou características específicas. Os cátions grandes (K^+ e Na^+) não podem ser facilmente acomodados na rede do GDC e são parcialmente perdidos durante a sinterização, mesmo que alguns resquícios possam permanecer como óxidos nos contornos de grão, gerando um efeito bloqueador de transporte elétrico. As impedâncias dos contornos de grão do NLCGDC e KNLCGDC foram coerentes com esta perspectiva.

Não foi encontrada nenhuma evidência de melhoria do transporte elétrico no contorno de grão envolvendo o Na^+ e outras espécies (ex. CO_2 (37,52)). No entanto, o desempenho do KNLC com respeito ao NLC sugere que o K^+ tem pior impacto a baixa temperatura no desempenho do que o Na^+ . Em complemento, devido às altas energias de ativação, as características resistivas do contorno de grão desaparecem a temperaturas relativamente baixas, resultando em propriedades de transporte elétrico a 600 °C semelhantes às do GDC puro. A temperaturas de trabalho, o impacto dos aditivos de sinterização de sais alcalinos foi (positivamente) marginal.

Nitratos e carbonatos de metais decompõem-se parcialmente originando os seus respectivos óxidos. Pouco é discutido sobre o papel destes óxidos, parcialmente devido à falta de informação publicada. Óxidos sólidos de metais alcalinos são considerados isolantes com grandes bandas proibidas, aumentando na sequência $\text{K} < \text{Na} < \text{Li}$, muito maiores no último caso (53,54). No entanto, os óxidos fundidos são condutores iônicos. Uma condutividade elétrica de 7 S.cm^{-1} a 1570 °C (acima da temperatura de fusão a 1438 °C (55,56)) foi reportada para o Li_2O . Já que o Na_2O e o K_2O têm temperaturas de fusão muito menores (1132 e 917 °C, respectivamente, a última com algumas incertezas (56)) e as condutividades de óxidos fundidos caem na faixa das observadas para os sais fundidos em geral (57), qualquer eutético a baixa temperatura pode contribuir para a condutividade total de maneira significativa,

mesmo se presente em pequenas quantidades ao longo dos contornos de grão. Isto pode explicar o desaparecimento do efeito bloqueador no contorno de grão a temperaturas moderadas e seria consistente com a possibilidade de mecanismos de cooperação entre espécies envolvidos no transporte rápido de oxigênio através dos contornos de grão.

A redução dos óxidos de metais alcalinos também pode favorecer a condutividade eletrônica destes materiais sob condições redutoras. Contudo, seria uma fonte de problemas se os cátions fossem inteiramente reduzidos a metais, como nos catodos baseados em NiO nas células a combustível de carbonatos fundidos (58,59).

A Figura V.11 apresenta dados tabulados (60) sobre a energia de formação (ΔG°) dos óxidos (M_yO) de um metal (M) e oxigênio (O_2):



com

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K = RT \ln p_{O_2} \quad (V.16)$$

K é a constante de equilíbrio da Reação. (V.15).

A Figura V.11 também apresenta os valores de p_{O_2} onde há a coexistência M/MO. Uma área cinza correspondendo a faixa de T e p_{O_2} explorada nas medidas de polarização de Hebb-Wagner, semelhante à faixa de interesse para células a combustível de temperaturas intermediárias. As condições requeridas para reduzir os óxidos de metais alcalinos nunca são alcançadas. Somente o Co metálico é estável sob condições anódicas. Portanto, sais de metais alcalinos se qualificam melhor com respeito a estabilidade redox do que muitos metais de transição também testados como aditivos de sinterização.

4. Conclusões

Misturas eutéticas de sais de metais alcalinos podem ser usadas como aditivos de sinterização assegurando alta densificação (>95%) a baixa temperatura de sinterização (1100 °C). NLC e KNLC diminuíram levemente a condutividade eletrônica sob condições típicas de trabalho de uma célula a combustível. Os efeitos de bloqueio iônico nos contornos de grão desapareceram com o aumento da temperatura, com as propriedades globais de transporte iônico totalmente niveladas com respeito aquelas para o GDC puro a 600 °C. No geral, as condutividades iônica e eletrônica destes materiais são claramente competitivas com respeito ao GDC puro ou GDC com adições de metais de transição como o Co.

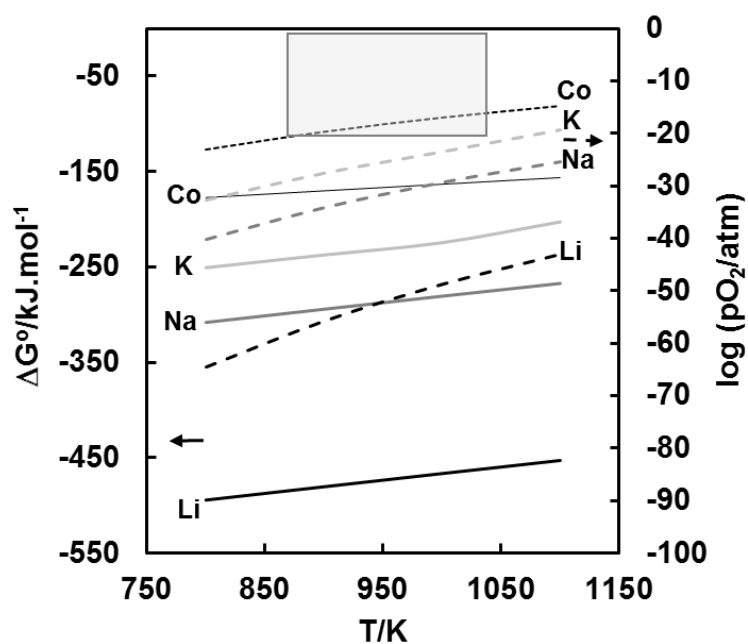


Figura V.11. Energia de formação dos óxidos metálicos (Li_2O , Na_2O , K_2O e CoO , linhas sólidas) e correspondentes condições de pO_2 de equilíbrio óxido/metal (linhas tracejadas). Também se mostram (retângulo cinza) as faixas aproximadas de pO_2 e temperatura exploradas nas medidas de polarização de Hebb-Wagner.

REFERÊNCIAS

1. Yamashita K, Ramanujachary K V, Greenblatt M. Hydrothermal synthesis and low temperature conduction properties of substituted ceria ceramics. *Solid State Ionics*. 1995;81:53–60.
2. Inaba H, Tagawa H. Ceria-based solid electrolytes. *Solid State Ionics*. 1996;83:1–16.
3. Steele B. Appraisal of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C. *Solid State Ionics*. 2000;129:95–100.
4. Kharton VV, Figueiredo FMHLR, Navarro L, Naumovich EN, Kovalevsky AV, Yaremchenko AA, Viskup AP, Carneiro A, Marques FMB, Frade JR. Ceria-based materials for solid oxide fuel cells. *J Mater Sci*. 2001;36(5):1105–17.
5. Kharton V V, Marques FMB, Atkinson A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. *Solid State Ionics*. 2004;174:135–149.
6. Kleinlogel CM, Gauckler LJ. Mixed electronic-ionic conductivity of cobalt doped cerium gadolinium oxide. *J Electroceramics*. 2000;5(3):231–43.
7. Kleinlogel C, Gauckler L. Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions. *Solid State Ionics*. 2000;135(1–4):567–73.
8. Fagg DP, Kharton V V, Frade JR. p-Type electronic transport in $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$: the effect of transition metal oxide sintering aids. *J Electroceramics*. 2002;9(3):199–207.
9. Zhang TS, Ma J, Leng YJ, Chan SH, Hing P, Kilner JA. Effect of transition metal oxides on densification and electrical properties of Si-containing $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ceramics. *Solid State Ionics*. 2004;168:187–195.
10. Jud E, Gauckler LJ. The effect of cobalt oxide addition on the conductivity of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$. *J Electroceramics*. 2005;15:159–66.
11. Lee J-S, Choi K-H, Ryu B-K. Effects of gallia additions on sintering behavior of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ceramics prepared by commercial powders. *J Mater Sci*. 2005;40:1153–8.
12. Avila-Paredes HJ, Kim S. The effect of segregated transition metal ions on the grain boundary resistivity of gadolinium doped ceria: Alteration of the space charge potential. *Solid State Ionics*. 2006;177:3075–80.
13. Pérez-Coll D, Marrero-López D, Núñez P, Piñol S, Frade JR. Grain boundary conductivity of $\text{Ce}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ceramics (Ln = Y, La, Gd, Sm) with and without Co-doping.

- Electrochim Acta. 2006;51:6463–9.
14. Yoshida H, Inagaki T. Effects of additives on the sintering properties of samaria-doped ceria. *J Alloys Compd.* 2006;408(412):632–6.
 15. Nicholas JD, De Jonghe LC. Prediction and evaluation of sintering aids for Cerium Gadolinium Oxide. *Solid State Ionics.* 2007;178:1187–94.
 16. Pikalova EY, Demina AN, Demin AK, Murashkina AA, Sopernikov VE, Esina NO. Effect of doping with Co_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , and M_2O_3 on the properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. *Inorg Mater.* 2007;43(7):830–837.
 17. Ayawanna J, Wattanasiriwech D, Wattanasiriwech S, Aungkavattana P. Effects of cobalt metal addition on sintering and ionic conductivity of Sm(Y)-doped ceria solid electrolyte for SOFC. *Solid State Ionics.* 2009;180:1388–1394.
 18. Lapa CM, Figueiredo FMHLR, Souza DPF, Song L, Zhu B, Marques FMB. Synthesis and characterization of composite electrolytes based on samaria-doped ceria and Na/Li carbonates. *Int J Hydrogen Energy.* 2010;35(7):2953–7.
 19. Gao L, Zhou M, Zheng Y, Gu H, Chen H, Guo L. Effect of zinc oxide on yttria doped ceria. *J Power Sources.* 2010;195:3130–4.
 20. Ge L, Li S, Zheng Y, Zhou M, Chen H, Guo L. Effect of zinc oxide doping on the grain boundary conductivity of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ceramics (Ln = Y, Sm, Gd). *J Power Sources.* 2011;196(15):6131–7.
 21. Xu D, Liu X, Xu S, Yan D, Pei L, Zhu C, Wang D, Su W. Fabrication and performance of $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{1.925}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ electrolytes in IT-SOFCs. *Solid State Ionics.* 2011;192(1):510–4.
 22. Villas-Boas LA, Figueiredo FMHLR, Souza DPF, Marques FMB. Zn as sintering aid for ceria-based electrolytes. *Solid State Ionics.* 2014;262:522–5.
 23. Arunkumar P, Preethi S, Suresh Babu K. Role of iron addition on grain boundary conductivity of pure and samarium doped cerium oxide. *RSC Adv.* 2014;4(84):44367–76.
 24. Taub S, Williams REA, Wang X, McComb DW, Kilner JA, Atkinson A. The effects of transition metal oxide doping on the sintering of cerium gadolinium oxide. *Acta Mater.* 2014;81:128–40.
 25. Taub S, Neuhaus K, Wiemhöfer H-D, Ni N, Kilner JA, Atkinson A. The effects of Co and Cr on the electrical conductivity of cerium gadolinium oxide. *Solid State Ionics.*

- 2015;282:54–62.
26. Lima CGM, Santos TH, Grilo JPF, Dutra RPS, Nascimento RM, Rajesh S, Fonseca FC, Macedo DA. Synthesis and properties of CuO-doped $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ electrolytes for SOFCs. *Ceram Int.* 2015;41(3):4161–8.
 27. Chen L, Zhou DF, Wang Y, Zhu XF, Meng J. Enhanced sintering of $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ using CoO as a sintering aid. *Ceram Int.* 2017;43(4):3583–9.
 28. Neuhaus K, Baumann S, Dolle R, Wiemhöfer H-D. Effect of MnO_2 concentration on the conductivity of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$. *Crystals.* 2018;8(1):40.
 29. Santos TH, Grilo JPF, Loureiro FJA, Fagg DP, Fonseca FC, Macedo DA. Structure, densification and electrical properties of Gd^{3+} and Cu^{2+} co-doped ceria solid electrolytes for SOFC applications: Effects of Gd_2O_3 content. *Ceram Int.* 2018;44(3):2745–51.
 30. Neuhaus K, Dolle R, Wiemhöfer H-D. Assessment of the Effect of transition metal oxide addition on the conductivity of commercial Gd-Doped ceria. *J Electrochem Soc.* 2018;165(7):F533–42.
 31. Ge L, Gu Y, Zhang Y, Li X, Ni Q, Guo L. Effect of sintering aids on the densification and electrical properties of SiO_2 -containing $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ceramic. *J Eur Ceram Soc.* 2018;38(6):2553–61.
 32. Zhu W, Xia C, Ding D, Shi X, Meng G. Electrical properties of ceria-carbonate composite electrolytes. *Mater Res Bull.* 2006;41:2057–64.
 33. Li S, Xian C, Yang K, Sun C, Wang Z, Chen L. Feasibility and mechanism of lithium oxide as sintering aid for $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_\delta$ electrolyte. *J Power Sources.* 2012;205:57–62.
 34. Le S, Zhu S, Zhu X, Sun K. Densification of $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ with the addition of lithium oxide as sintering aid. *J Power Sources.* 2013;222:367–72.
 35. Zhu T, Lin Y, Yang Z, Su D, Ma S, Han M, Chen F. Evaluation of Li_2O as an efficient sintering aid for gadolinia-doped ceria electrolyte for solid oxide fuel cells. *J Power Sources.* 2014;261:255–63.
 36. Kim J, Lee T, Park K, Seo Y, Buem K, Song SJ, Park B, Park J-Y. Electrochemical properties of dual phase neodymium-doped ceria alkali carbonate composite electrolytes in intermediate temperature. *J Power Sources.* 2015;275:563–72.
 37. Maheshwari A, Wiemhöfer H. Augmentation of grain boundary conductivity in Ca^{2+} doped ceria-carbonate-composite. *Acta Mater.* 2016;103:361–9.

-
38. Hebb MH. Electrical conductivity of silver sulfide. *J Chem Phys.* 1952;20(1):185–90.
 39. Wagner JB, Wagner C. Electrical Conductivity Measurements on Cuprous Halides. *J Chem Phys.* 1957;26(6):1597–601.
 40. Patterson JW, Bogren EC, Rapp RA. Mixed Conduction in $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$ and $\text{Th}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.925}$ Solid Electrolytes. *J Electrochem Soc.* 1967;114:752–8.
 41. Marques RMC, Marques FMB, Frade JR. Characterization of mixed conductors by dc techniques. Part II: Experimental results. *Solid State Ionics.* 1994;73:27–34.
 42. Navarro L, Marques FMB, Frade JR. n-Type conductivity in gadolinia-doped ceria. *J Electrochem Soc.* 1997;144(1):267–73.
 43. Pérez-Coll D, Sánchez-López E, Mather GC. Influence of porosity on the bulk and grain-boundary electrical properties of Gd-doped ceria. *Solid State Ionics.* 2010;181(21–22):1033–42.
 44. Jason Dale Nicholas. Low temperature constrained sintering of cerium gadolinium oxide films for solid oxide fuel cell applications. PhD Thesis, University of California; 2007.
 45. Shannon RD. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* 1976;A32,:751–67.
 46. Pearce MC, Thangadurai V. Electrical transport properties of aliovalent cation-doped CeO_2 . *Asia-Pacific J Chem Eng.* 2009;4:33–44.
 47. Butler V, Catlow CRA, Fender BEF, Harding JH. Dopant ion radius and ionic conductivity in cerium dioxide. *Solid State Ionics.* 1983;8(2):109–13.
 48. Mogensen M, Sammes NM, Tompsett GA. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics.* 2000;129:63–94.
 49. Westphal D, Mather GC, Marques FMB, Jakobs S, Guth U. Ionic and electronic conduction in stoichiometric and sub-stoichiometric perovskites. *Solid State Ionics.* 2000;136–137:19–24.
 50. Irvine JTS, Feighery AJ, Fagg DP, Garcia-Martín S. Structural studies on the optimisation of fast oxide ion transport. *Solid State Ionics.* 2000;136–137:879–85.
 51. Eufinger J-P, Daniels M, Schmale K, Berendts S, Ulbrich G, Lerch M, Wiemhöfer H-D, Janek J. The model case of an oxygen storage catalyst-non-stoichiometry, point defects and electrical conductivity of single crystalline $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ solid solutions. *Phys*

- Chem Chem Phys. 2014;16:25583–600.
52. Maheshwari A, Wiemhöfer H-D. Optimized mixed ionic-electronic conductivity in two-phase ceria-zirconia composite with cobalt oxide and Na₂CO₃ as suitable additives. *J Mater Chem A*. 2016;4:4323–620.
 53. Zhuravlev YN, Basalaev YM, Poplavnoi AS. Electronic Structure of Alkali Metal Oxides and Sulfides. *Russ Phys J*. 2001;44(4):398–402.
 54. Mikajlo EA, Dorsett HE, Ford MJ. Trends in the band structures of the group-I and -II oxides. *J Chem Phys*. 2004;120(22):10799–806.
 55. Van Arkel AE, Flood EA, Bright NFH. The electrical conductivity of molten oxides. *Can J Chem*. 1953;31:1010–9.
 56. Lamoreaux RH, Hildenbrand DL. High temperature vaporization behavior of oxides. I. alkali metal binary oxides. *J Phys Chem Ref Data*. 1984;13:151–73.
 57. Janz GJ, Tomkins RPT. Molten Salts: Vol. 5, Part 1, Additional single and multi-component salt systems. electrical conductance, density, viscosity, and surface tension data. *J Phys Chem Ref Data*. 1980;9:831–1021.
 58. Mugikura Y. NiO dissolution in molten carbonate fuel cells: effect on performance and life. *J Electrochem Soc*. 2006;142(9):2971.
 59. Yoshikawa M, Mugikura Y, Watanabe T, Kahara T, Mizukami T. NiO cathode dissolution and Ni precipitation in Li/Na molten carbonate fuel cells: distribution of Ni particles in the matrix. *J Electrochem Soc*. 2002;148(11):A1230.
 60. Chase MW. NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition. Vol. Monograph, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Monograph 9. 1998. p. 1952.

SEÇÃO VI

AJUSTE DO CONTORNO DE GRÃO POR INFILTRAÇÃO DE SAIS EM ELETRÓLITOS BASEADOS EM CÉRIA

"Whether you can observe a thing or not depends on the theory which you use. It is the theory which decides what can be observed"

Albert Einstein

SEÇÃO VI

AJUSTE DO CONTORNO DE GRÃO POR INFILTRAÇÃO DE SAIS EM ELETRÓLITOS BASEADOS EM CÉRIA

1. Introdução

Materiais baseados no óxido de cério, usualmente $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (GDC) ou $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (SDC), são extensivamente estudados como eletrólitos com potencial para Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC) (1–4). Aditivos de sinterização, a maioria óxidos de metais de transição e sais, são usados para diminuir a temperatura de sinterização destes eletrólitos (geralmente por volta de 1500 °C), mas alguns destes aditivos podem exibir uma influência negativa na condutividade do contorno de grão, contribuindo com perdas ôhmicas a temperaturas moderadas (5–8). Sais de metais alcalinos (incluindo misturas eutéticas) foram também testados como aditivos de sinterização para eletrólitos baseados em céria. A eficácia com respeito a densificação já havia sido esclarecida, porém somente recentemente o desempenho elétrico foi considerado com algum detalhe (9–13).

Aumentos da condutividade do contorno de grão (alguns alcançando duas ordens de magnitude) foram reportados para eletrólitos baseados em céria sinterizados a baixas temperaturas utilizando sais de Li como aditivos de sinterização. O aumento da concentração de defeitos de oxigênio para balancear a presença do Li em posições substitucionais na rede da céria foi utilizado como argumento para explicar a melhoria na condutividade do grão. Mudanças na região do contorno de grão diminuindo a depleção da concentração de vacâncias de oxigênio e a barreira de potencial entre grão e núcleo do contorno de grão foram assumidas para explicar o aumento da condutividade de contorno de grão (11,13). No entanto, o aumento da condutividade não é unânime. Outros trabalhos reportam pouquíssimos efeitos no grão e mesmo degradação da condutividade do contorno de grão (10). Sais e condições de queima distintos podem explicar os resultados inconsistentes.

Rotas de processamento previamente adotadas envolveram precursores de sais de Li e cerâmicos, situação essa que pode favorecer uma dissolução parcial dos cátions do aditivo de sinterização na rede da céria, dada a compatibilidade de tamanho entre os cátions Ce^{4+} e Li^+ . Além disso, já que sais de Li (nitratos e carbonatos) têm ponto de fusão baixo, mesmo em temperaturas modestas de 1100 °C a perda de Li para a fase gasosa é esperada (11,14). Isto significa que há alguma incerteza na exata localização e quantidade de cátions de metais alcalinos na cerâmica. Cátions de Na são maiores que Ce, sendo por isso menos provável a solução sólida com a céria, o que seria uma possível alternativa para elucidar algumas questões pendentes. No entanto, os sais de Na tem maior temperatura de fusão e

decomposição, sendo menos atrativos como aditivos de sinterização. Na tentativa conhecida usando Na_2CO_3 , este excede em muito a concentração de aditivo de sinterização e os resultados correspondem a um material compósito (12).

Este trabalho pretende avaliar o impacto de uma mistura eutética (temperatura eutética de 500 °C) de carbonatos alcalinos (NLC, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{:Li}_2\text{CO}_3$, razão molar 48:52) na microestrutura e propriedades elétricas do GDC. Uma célula plana especial com configuração de dupla camada foi concebida para destacar principalmente os efeitos do contorno de grão. Amostras cilíndricas densas de GDC foram tratadas termicamente com NLC cobrindo um dos lados da amostra. Pretendia-se que somente a região do contorno de grão fosse modificada, devido as temperaturas baixas aplicadas nos tratamentos. De fato, a corrosão de cerâmicas densas por fases fundidas é normalmente mais rápida via contornos de grão (15). O impacto do tratamento com NLC no GDC denso foi analisado por espectroscopia de impedância e complementado por observações microestruturais. Materiais como o GDC puro e o GDC com NLC como aditivo de sinterização, foram usados como termo de comparação. O procedimento experimental já foi apresentado. Recordam-se aqui somente os acrônimos adotados para as amostras (Tabela VI.1).

Tabela VI.1. Os acrônimos das amostras, composições e rotas de processamento.

Acrônimo	Amostra base			Infiltração de NLC		
	Rota	Sinterização T (°C)/t (h)	Concentração NLC	S/N	T (°C)	t (h)
Cross	Cerâmica	1500/4	-	Não		
UT	Cerâmica	1500/4	-	Não		
GDCNLC5S	Química	1100/4	5% em mol	Não		
600 1	Cerâmica	1500/4	-	Sim	600	1
700 1	Cerâmica	1500/4	-	Sim	700	1
800 0.5	Cerâmica	1500/4	-	Sim	800	0,5
800 1	Cerâmica	1500/4	-	Sim	800	1
800 2	Cerâmica	1500/4	-	Sim	800	2

2. Resultados e discussão

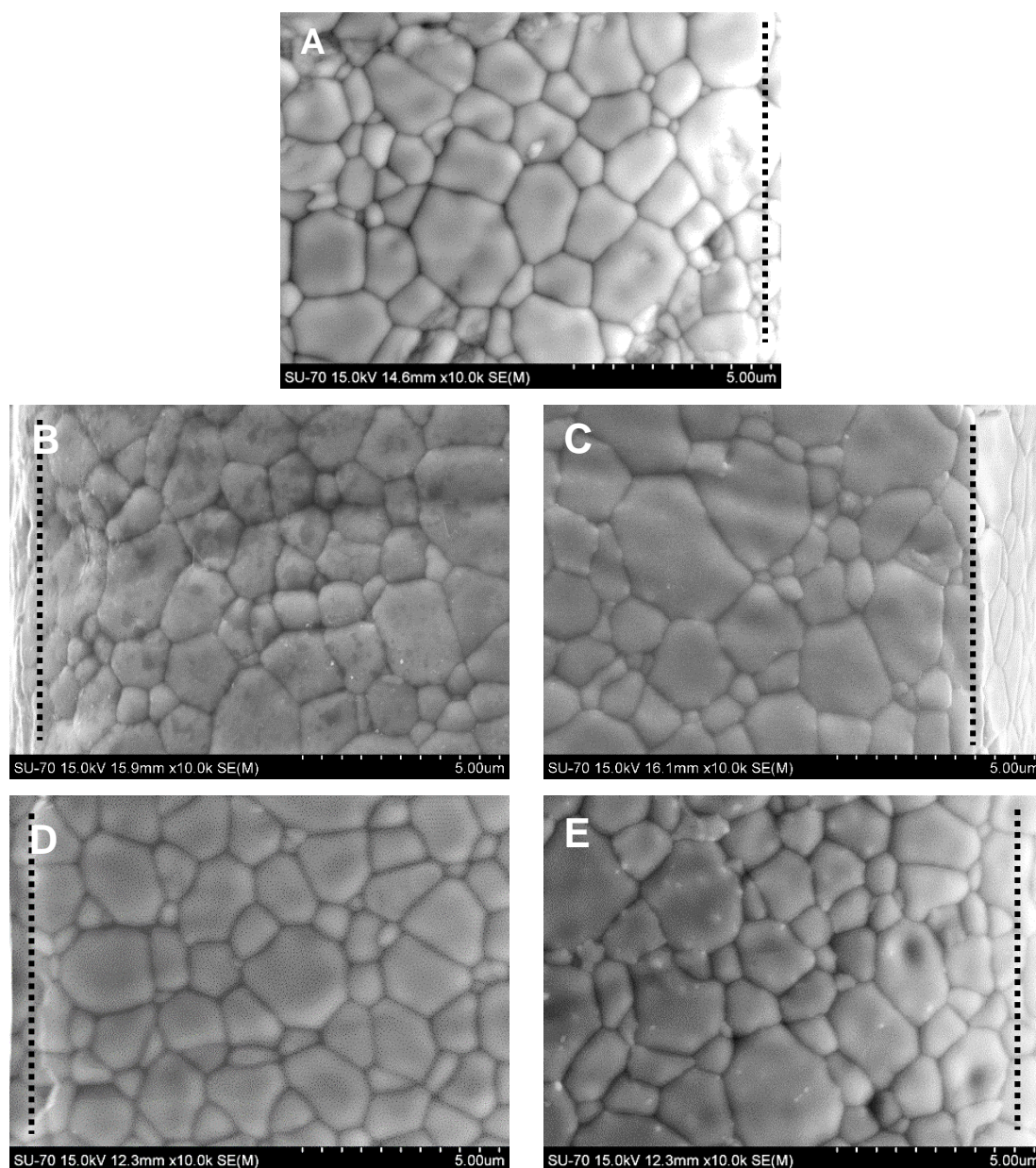
2.1. Análise microestrutural

O GDCNLC5S preparado neste trabalho e o GDC puro foram avaliados por XRD para confirmar a pureza das fases. Resultados do XRD são os mesmos detalhadamente descritos e discutidos das seções IV e V. Resumidamente, os pós de GDC puro apresentaram unicamente o padrão da estrutura fluorita (28795 ICSD, *Inorganic Crystal Structure Database*) e o GDCNLC5S não mostrou nenhum vestígio de picos secundários. Os parâmetros de rede

desses pós (5,421(7) e 5,421(5) Å para o GDC e GDCNLC5S, respectivamente) são bem próximos, mostrando concordância. As amostras tratadas com NLC não foram estudadas por XRD. De fato, a análise das superfícies das amostras não seria representativa do conjunto e amostras em pó dificilmente apresentariam a presença da segunda fase, uma vez que a quantidade global dos sais é vestigial, como confirmado por SEM/EDS e detalhado abaixo.

A Figura VI.1A mostra a seção transversal da amostra de GDC puro depois de um ataque térmico. As seções transversais correspondentes do GDC infiltrado com NLC a 600 e 700 °C por 1 h são apresentadas nas Figuras V.2B a VI.2E. As imagens na coluna do lado esquerdo foram obtidas próximas da superfície inferior da amostra GDC (sem interferência direta do NLC), enquanto aquelas no lado direito da coluna foram obtidas junto a superfícies diretamente tratadas com NLC. As linhas pontilhadas nas regiões mais claras das imagens indicam a camada mais externa das amostras (perpendicular a observação). Todas as amostras exibem porosidade quase nula, já que cerâmicos de GDC extremamente densos (>95%) foram usados em todos os testes.

Os tamanhos de grão do GDC puro e das amostras impregnadas estão descritos na Tabela VI.2. Os tamanhos de grão no geral são similares com uma pequena tendência de aumento junto a superfície com o NLC. No entanto, o ataque térmico a temperaturas elevadas (1400 °C, 15 min) com presença vestigial do NLC infiltrado foi o suficiente para promover um leve crescimento de grão.



xFigura VI.1. Seções transversais polidas e atacadas termicamente das amostras de GDC não tratado com NLC (A), e de GDC tratado termicamente a 600 °C (B, C) e (D, E) 700 °C (1 h). Estas últimas imagens foram obtidas perto da superfície coberta com NLC (C, E) ou do lado oposto (B, D). As linhas pontilhadas indicam a superfície dos discos.

Tabela VI.2. Tamanho médio de grão do GDC polido e atacado termicamente sem e após infiltração do NLC a temperaturas distintas em posições próximo da superfície em contato com NLC (cima) e do lado oposto (baixo).

Amostra	Tamanho médio de grão (µm)	
	Cima	Baixo
UT	2,44 ± 0,12	
600	2,99 ± 0,13	2,53 ± 0,11
700	2,75 ± 0,06	2,40 ± 0,07
800 1	3,12 ± 0,09	2,56 ± 0,05
GDCNLC5S*	2,63 ± 0,07	

* Valores estimados a partir da análise da superfície da amostra sinterizada, sem tratamento térmico posterior.

Tentativas de identificar a presença do NLC nestes materiais envolveram análises de EDS em diversos locais das amostras, com foco somente no Ce, Gd e Na, já que a detecção do Li está fora da capacidade analítica do EDS. O C foi descartado porque as amostras foram preparadas com vaporização de carbono. Resultados típicos obtidos por SEM/EDS estão apresentados na Figura VI.2, incluindo a microestrutura e o mapa de número atômico para o GDC 800 2 (vista da superfície tratada, com remoção do NLC fundido com HCl, sem ataque térmico posterior). A eficácia do ataque com ácido para a remoção do NLC foi facilmente confirmada pela observação de grãos de GDC na superfície livre. Não há nenhum sinal de fases secundárias ricas em íons metais alcalinos (Na). O nível de Na, uniforme através de toda a mostra, pode parecer significativo, mas o picos usado para as análises de EDS é muito pequeno e bem próximos dos largos picos de Ce e Gd.

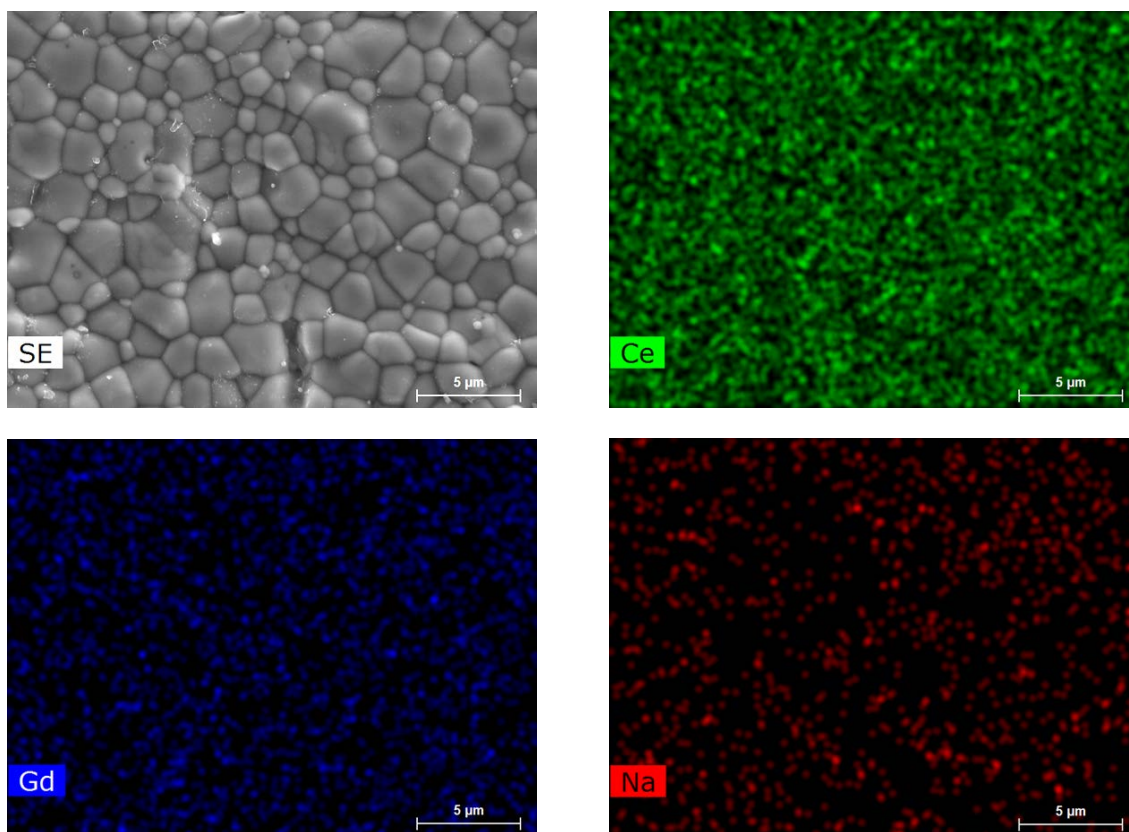


Figura VI.2. Imagem de SEM do GDC 800 2 após remoção da camada de NLC com HCl. Também se mostram os mapas composicionais correspondentes ao Ce, Gd e Na. As legendas nas imagens são autoexplicativas.

A fim de aumentar a eficácia destas observações, perfis de concentração também foram obtidos sob alta ampliação (Figura VI.3). A Figura VI.3A mostra os perfis de concentração (Ce, Gd e Na) em superfície de fratura polida e atacada termicamente do GDC 800 2. As flutuações de concentração estão dentro da dispersão típica experimental. A Figura VI.3B apresenta informações equivalentes para o GDC 800 1. Neste caso o ataque térmico foi evitado para prevenir uma possível volatilização de qualquer resquício de NLC na amostra.

Já que as observações foram feitas em amostras polidas, não puderam ser vistos grãos com formatos bem definidos. Por isso, a atenção foi centrada em características microestruturais que sugerem descolamento de grãos e fratura intergranular. Estas consistem em aglomerados de espaços com formato poliedral com dimensões compatíveis com o tamanho médio de grão (vazios arredondados correspondem a poros). As flutuações observadas nos valores de concentração estão dentro do que pode ser considerado incerteza experimental devida aos efeitos topográficos e picos parcialmente sobrepostos. Somente um pequeno desvio dos valores médios pode indicar a presença de uma região mais rica em Na. Dentro da resolução do EDS não foi possível identificar pontos claramente ricos em Na.

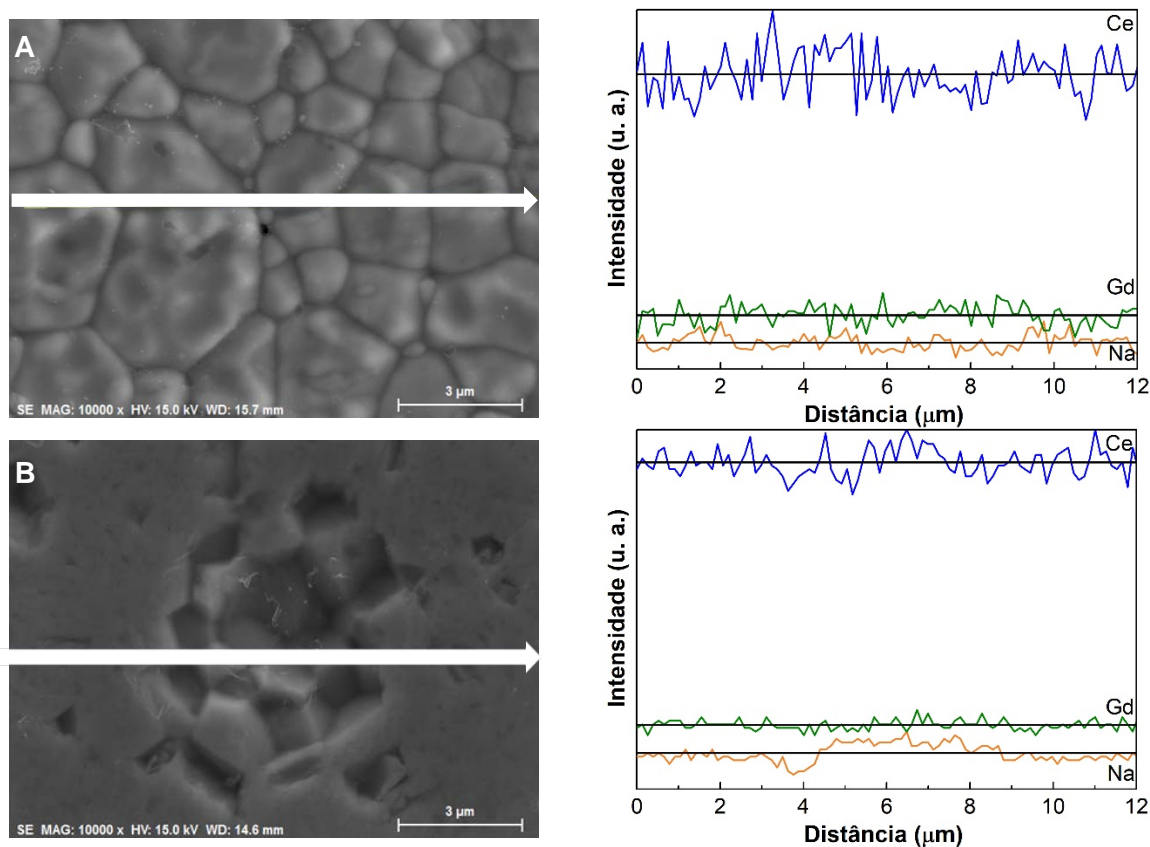


Figura VI.3. Imagens de SEM (A) das fraturas polidas e atacada termicamente do GDC 800 2, ou (B) ou a fratura somente polida do GDC 800 1. As linhas de perfis de concentração do Ce, Gd e Na correspondentes a direita da image.

Os contornos de grão são caminhos favoráveis para infiltração e alguns deles podem até ter sido totalmente preenchido durante o tratamento térmico. Isto explicaria a relativa facilidade desses grãos descolarem durante o polimento (ou fratura intergranular) bem como alguns resquícios de íons metálicos alcalinos presentes nessas regiões (Figura VI.3B). Estas características não foram observadas na amostra GDC 800 2 já que o ataque térmico facilitou a volatilização dos cátions metálicos alcalinos remanescentes. De fato, quando se comparam as Figuras VI.3A e VI.1A pode ser notado um leve crescimento dos grãos. O tratamento

térmico do GDC por um período curto (15 min) a uma temperatura 10% abaixo da temperatura de sinterização seria incapaz de explicar este efeito sem a presença de um mecanismo assistido por fase líquida. Resumindo, a análise combinada SEM/EDS detectou a presença de quantidades residuais de NLC dentro das amostras de GDC. O tratamento térmico com NLC a 800 °C aparentemente teve um impacto maior no tamanho de grão do GDC com respeito ao tratamento a temperaturas menores (Tabela VI.2).

Toda a discussão até agora foi centrada em materiais expostos ao NLC após sinterizado. No caso do GDCNLC5S sinterizado a 1100 °C por 4 h, todos os cátions foram misturados intimamente como precursores. A Figura VI.4 apresenta a microestrutura regular do GDCNLC5S, com tamanho de grão próximo ao do GDC 800 2 (Figura VI.2). A densificação deste material foi alta (>95%), assim como observado para o GDC sinterizado a 1500 °C por 4 h. As características microestruturais do GDCNLC5S com respeito ao GDC destacam a eficácia da rota de processamento (com pós reativos) complementada pelo efeito do aditivo de sinterização (NLC). Além disso, como observado para GDC após infiltrações com NLC (Figura VI.2), o mapa de número atômico não mostrou nenhum ponto local rico em Na no grão ou no contorno de grão. Dentro do limite de resolução do EDS, as amostras são quimicamente homogêneas.

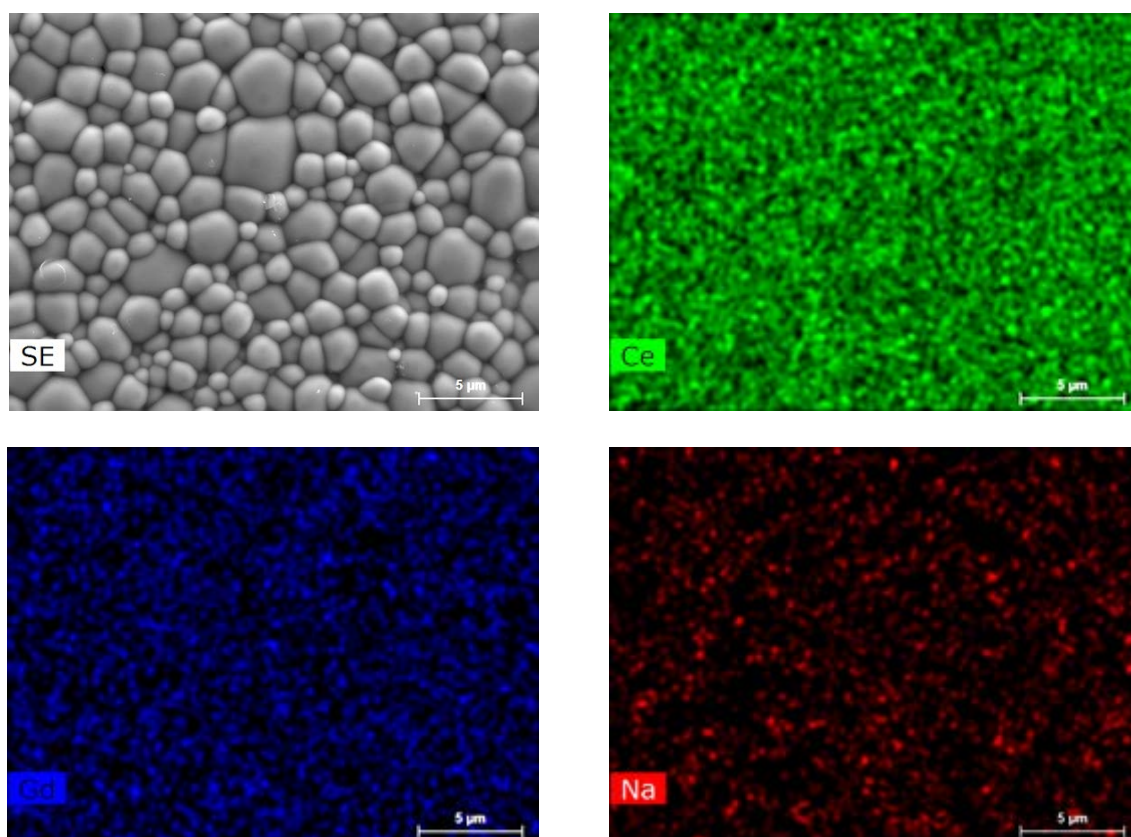


Figura VI.4. Imagem de SEM da superfície da amostra GDCNLC5S. Também se mostram os mapas composicionais correspondentes para o Ce, Gd e Na. As legendas nas imagens são autoexplicatórias.

2.2. Espectroscopia de impedância

2.2.1. Configuração e características da célula plana especial

O tratamento dos espectros de impedância inclui a normalização dos dados com as dimensões das células. Geometrias distintas de células influenciam a magnitude e a capacidade de deconvoluir adequadamente os espectros de impedância. Além disso, capacitâncias parasitas das configurações experimentais mais usuadas podem influenciar a análise da impedância de alta frequência, sendo insignificantes para o desempenho do contorno de grão. Estes aspectos serão primeiramente abordados antes da análise dos dados.

Espectros de impedância típicos a baixa temperatura apresentam três arcos distintos, atribuídos ao grão, contorno de grão e eletrodo (Figura VI.5) (16). O circuito equivalente mais simples capaz de descrever esta situação inclui o arranjo em série de três circuitos básicos com elementos $R_i || C_i$ paralelos, onde i significa a contribuição do grão (g), contorno de grão (cg) ou eletrodo (el) (inserção Figura VI.6). R_i é um resistor e C_i um capacitor. Os desvios de comportamento face a um capacitor puro ideal são levados em consideração com a substituição dos elementos C por elementos de fase constante (CPE, do inglês *Constant Phase Element*). Nos comentários a seguir somente o caso mais simples (elementos C puros) será considerado.

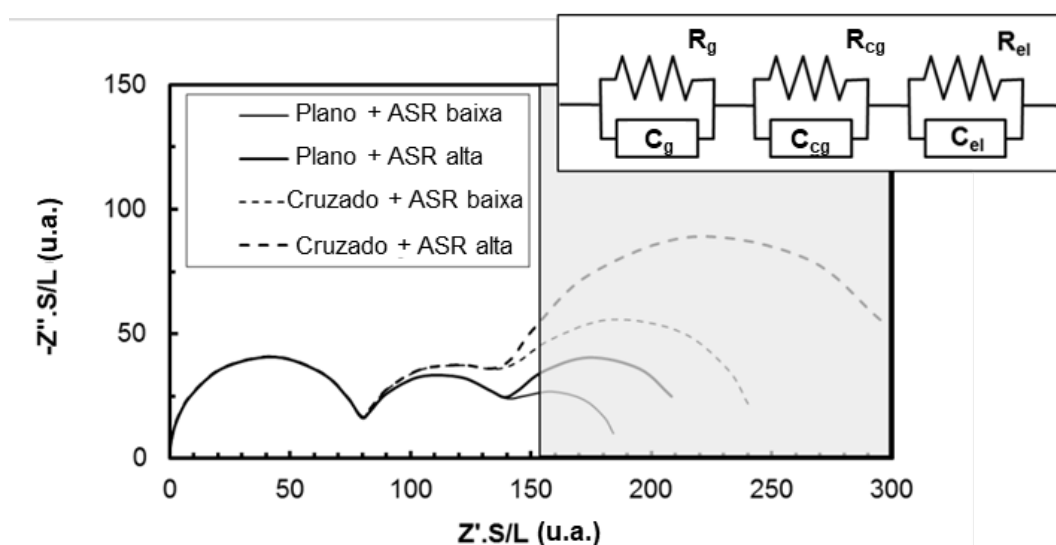


Figura VI.5. Efeito estimado das geometrias de células e configurações dos eletrodos nas características dos espectros de impedância (ver Figura II.2). O circuito equivalente assumido é mostrado como inserção na imagem. A área sombreada indica uma região fora da faixa de frequência normalmente disponível (ex. ver Figura VI.6).

Para um mesmo eletrólito cerâmico policristalino totalmente denso, em amostras com microestruturas similares, sob condições de trabalho específicas (ex. temperatura e atividade do oxigênio) os elementos R e C do grão e contorno de grão dependem somente das

dimensões das células (S e L) e das suas propriedades intrínsecas (condutividade e constante dielétrica). Pelo contrário, o desempenho do eletrodo depende somente da área da superfície coberta (S) e da propriedade intrínseca, a resistência de área específica (ASR, do inglês *area specific resistance*). Por isso, a normalização dos dados de impedância (componentes real e imaginária, Z' e $-Z''$, respectivamente) é geralmente baseada no fator geométrico da célula (S/L) quando se trata das propriedades de transporte do grão e contorno de grão, ou baseada na área do eletrodo (S), quando se trata do desempenho do eletrodo.

A geometria plana utilizada neste trabalho adotou como dimensões relevantes da célula a espessura (distância entre os eletrodos, L) e a seção transversal da célula (medida perpendicular aos eletrodos em plano, $S = w.d$, Figura II.2). Para os eletrodos depositados nas superfícies opostas, $S = \pi.r^2$, com r sendo o raio da área do eletrodo. Isto resulta em fatores geométricos S/L distintos. Nos experimentos presentes os valores cobriram mais de uma ordem de magnitude (de 0,27 a 4,9 cm).

A Figura VI.5 mostra quatro espectros de impedância inspirados em resultados a apresentar (Figura VI.6A), assumindo dois valores distintos de ASR (alta e baixa) e duas configurações de células (arranjos em plano e em cruzado). As propriedades do grão e do contorno de grão foram preservadas em todos os cálculos. A normalização dos dados de impedância para as dimensões da célula (S/L) deve apresentar resultados similares exceto para o arco do eletrodo. No entanto, enquanto o arco de alta frequência (grão) é pouco sensível as situações distintas, o arco do contorno de grão pode ser facilmente perturbado pela alta impedância do eletrodo (ASR alta). A situação é agravada quando as frequências de relaxação dos processos de contorno de grão e eletrodo são próximas.

A Figura VI.5 ainda destaca que a deconvolução entre os arcos de contorno de grão e eletrodos torna-se mais simples utilizando a geometria em plano (S/L pequeno). O raciocínio é relativamente simples. A magnitude absoluta da resistência do grão e do contorno de grão aumenta com o comprimento da célula (L) enquanto a impedância do eletrodo é somente sensível a área do eletrodo. Quando os dados de impedância são normalizados com respeito ao fator geométrico (S/L), a impedância relativa do eletrodo diminui com o comprimento da célula. Isto explica a configuração em plano adotada no presente trabalho.

As Figuras VI.6A e VI.6B mostram os espectros de impedância do GDC não tratado (UT) ou com tratamento térmico com NLC para diversas combinações de tempo de patamar e temperatura de tratamento, obtidos utilizando ambas as configurações de eletrodo, em ar, a 200 °C. Estes espectros mostram dois arcos bem definidos correspondendo às contribuições de grão e contorno de grão. Um circuito equivalente contendo dois circuitos elementares $R||CPE$ paralelo, arranjados em série, pode ser usado para ajustar os gráficos

de impedância abaixo de 350 °C. Parte do arco do eletrodo (baixa frequência) é visível na configuração de medidas cruzada mas dificilmente discernível na configuração em plano (“UT” e “Cross” para medidas em plano e em cruzado, respectivamente). As razões destas diferenças foram discutidas previamente.

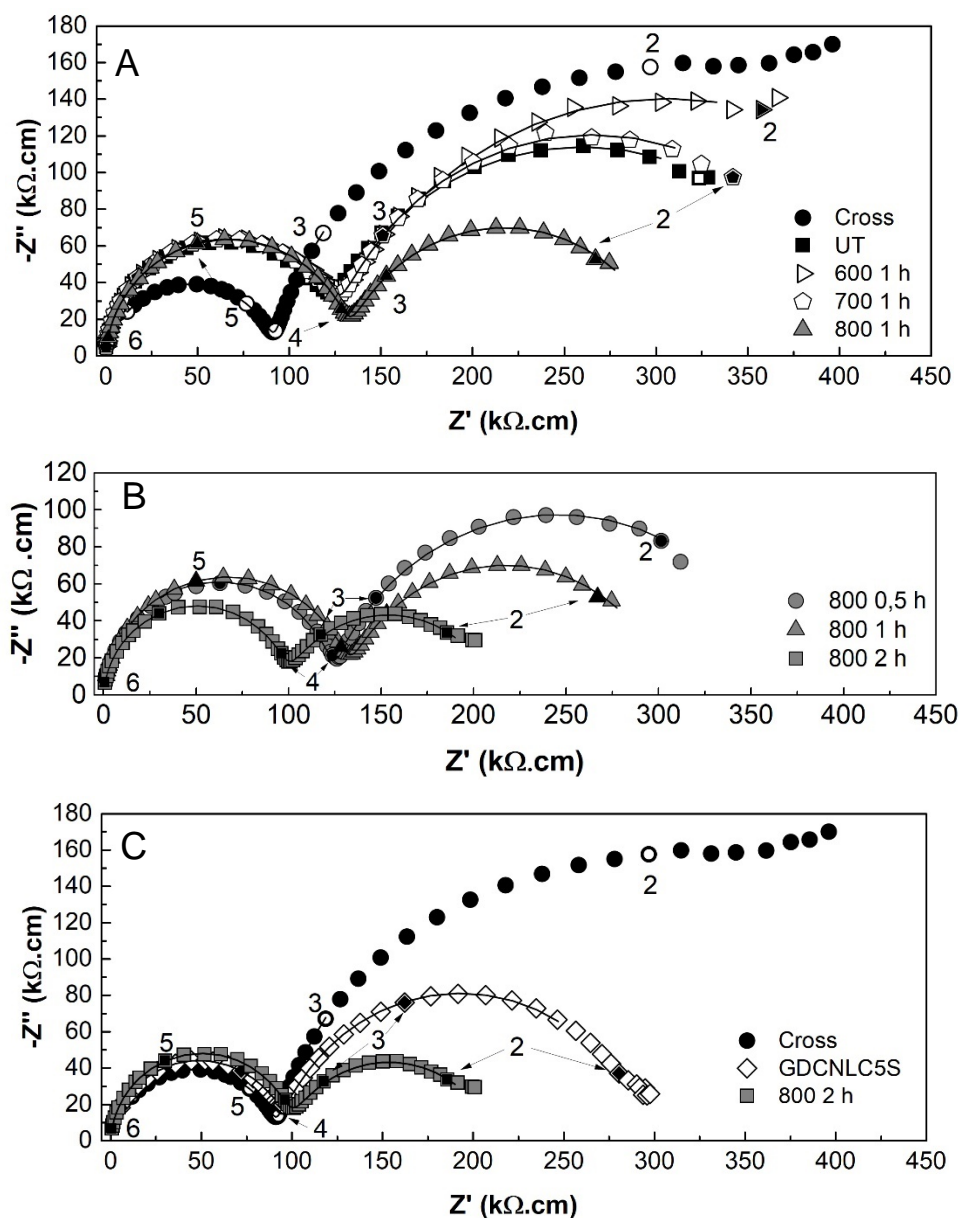


Figura VI.6. Espectros de impedância em ar a 200 °C (A) das células baseadas em GDC com superfície não tratada (UT) e tratadas com NLC a 600-800 °C por 1 h, (B) a 800 °C com tempos diferentes. (C) Uma célula de GDCNLC5S é também considerada para comparação. Os números próximos aos gráficos são o logaritmo da frequência (Hz).

Para o GDC puro testado nas configurações cruzada e em plano, os arcos de grão e contorno de grão deviam estar totalmente sobrepostos, de acordo com a discussão anterior. A concordância quantitativa moderada entre os valores obtidos com essas células indica que o volume ativo da célula assumido nas medições no plano não foi totalmente preciso.

Utilizando a condutividade do grão como um parâmetro de comparação confiável, a razão do fator geométrico assumida (Cross/UT) deve ser 18,3 mas foi somente 15,8 a 200 °C. A correspondência entre ambos os valores aumentou com o aumento da temperatura (18,3 versus 18,0 a 500 °C), indicando um leve desvio com a temperatura nas posições relativas das linhas equipotenciais na configuração em plano.

Independentemente desta situação (de fácil correção, se necessário), a falta de correspondência mais óbvia é nas frequências de relaxação aparente para o arco do grão. Estas devem ser independentes da geometria da célula. Porém, parecem dependentes, com uma diferença de quase uma ordem de magnitude (Tabela VI.3). Isto também pode ser percebido na Figura VI.6A. Nas medidas em plano o limite visível do arco do grão quase alcança o eixo real (Z'), enquanto com respeito as medidas cruzadas, o limite visível do arco está muito mais distante. Este resultado é uma consequência da capacitância parasita da célula (C_p), característica frequentemente ignorada nas análises dos ensaios de impedância.

Tabela VI.3. Parâmetros elétricos estimados para o grão e contorno de grão dos espectros de impedância, incluindo as correções para a capacitância parasita (C_p). Ver textos para o significado dos símbolos.

Célula	T (°C)	Grão				Contorno de grão	
		Estimado (dados primários)		Depois da correção com C_p		Estimado (dados primários)	
		C_t (pF)	$\omega_{r,g}$ (rad.s ⁻¹)	C_{cel} (pF)	$\omega_{r,g}$ (rad.s ⁻¹)	C_{est} (nF)	$\omega_{r,cg}$ (rad.s ⁻¹)
Cross	200	30,6	$1,76 \times 10^6$	24,3	$2,22 \times 10^6$	12,8	$1,03 \times 10^3$
	250	28,9	$1,11 \times 10^7$	22,5	$1,43 \times 10^7$	13,5	$8,03 \times 10^3$
UT	200	9,96	$2,26 \times 10^5$	3,58	$6,29 \times 10^5$	0,688	$1,39 \times 10^3$
	250	9,82	$1,38 \times 10^6$	3,44	$3,95 \times 10^6$	0,682	$2,84 \times 10^4$

A existência de C_p é devida a utilização de fios de Au em paralelo, separados por uma fina barreira de uma bainha de alumina, utilizados para realizar as conexões elétricas ao equipamento. Portanto, C_p e a capacitância (do grão) da célula (C_{cel}) estão arranjados em paralelo e devem ser adicionados um ao outro:

$$C_t = C_p + C_{cel} \quad (VI.1)$$

C_t é a capacitância total e pode ser estimada a partir dos dados originais da impedância a alta frequência (arco do grão), após uma conversão apropriada dos valores de CPE em capacitâncias verdadeiras. Também a capacitância real do grão da célula pode ser obtida a partir da constante dielétrica relativa do GDC (ϵ_r) e das dimensões da célula:

$$C_{cel} = \epsilon_0 \epsilon_r S/L \quad (VI.2)$$

com ϵ_0 a constante dielétrica do vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ F.m⁻¹).

Com a disponibilidade de várias células com distintos fatores geométricos, a combinação da Equação (VI.2) com a Equação (VI.1) pode ser usada para estimar C_p e ϵ_r . O

exercício é apresentado na Figura VI.7, incluindo resultados obtidos com múltiplas células a duas temperaturas distintas (200 e 250 °C). O declive de cada linha de tendência é a constante dielétrica do GDC, enquanto o intercepto é C_p . Como esperado para o fenômeno envolvido, valores obtidos a temperaturas levemente distintas foram similares, 6,24 e 6,38 pF para C_p e 56 e 52 para ϵ_r a 200 e 250 °C, respectivamente. Estes valores de ϵ_r são levemente maiores do que os valores reportados na literatura (17). C_p é levemente menor do que valores estimados para configurações similares (18). No entanto, estimativas alternativas de C_p baseadas em soluções analíticas simplificadas derivadas para eletrodos coplares resultam em ordens de magnitude similares (19). Independentemente de algumas incertezas, os valores obtidos de C_p podem ser usados para corrigir a capacitância no grão e a frequência de relaxação estimada a partir dos dados de impedância, como mostrado na Tabela VI.3. A consequência é uma correspondência muito mais próximas entre as frequências de relaxação das amostras com geometrias distintas. A menor capacitância do grão nas células em plano é uma consequência natural da geometria da célula, com maior distância entre eletrodos de áreas menores.

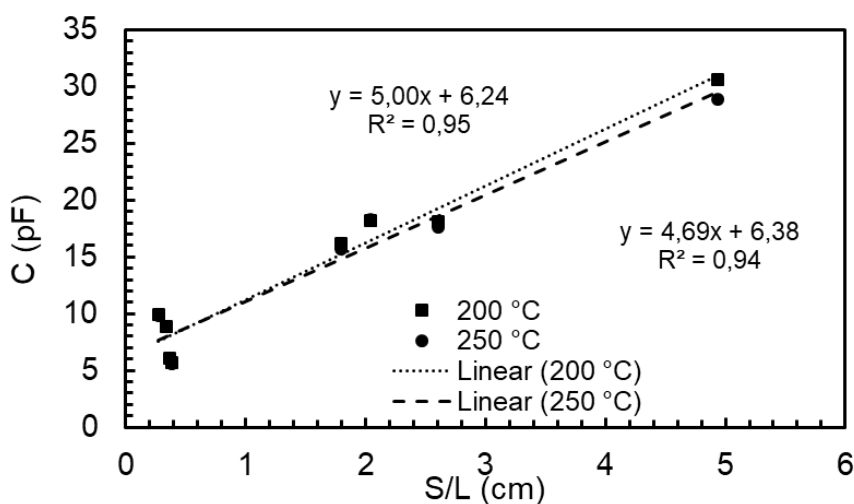


Figura VI.7. Linhas de regressão para a capacitância a altas frequências de células com fatores geométricos (S/L) distintos, a duas temperaturas distintas. A capacitância parasita ($C_p=6,3\pm0,1$ pF) pode ser obtida a partir do intercepto das linhas.

O impacto de C_p no arco de contorno de grão é residual já que os valores de capacitância (C_{est}) envolvidos são totalmente diferentes (quase três ordens de magnitude maior que para o contorno de grão, ver Tabela VI.3). Isto significa que as frequências de relaxação dos arcos de contorno de grão obtidas a partir dos dados de impedância podem ser seguramente usadas para comparar as características elétricas dos distintos materiais.

2.2.2. Desempenho eletroquímico dos eletrólitos baseados em GDC

A Figura VI.6A mostra o papel da infiltração do NLC a temperaturas distintas no desempenho elétrico. Uma redução significativa na magnitude do arco de contorno de grão é observada quando a temperatura da infiltração de NLC aumenta dos 600 para 800 °C. Na realidade, as maiores mudanças acontecem entre os 700 e 800 °C, resultando em um arco de contorno de grão ainda menor do que aquele observado para a célula sem tratamento térmico (UT), com a mesma configuração de eletrodo. O arco do grão parece quase não ser sensível aos tratamentos.

A Figura VI.6B mostra o impacto de durações distintas (0,5, 1 e 2 h) da infiltração do NLC a 800 °C nas propriedades elétricas do GDC. A Figura VI.6C mostra espectros do GDC após infiltração de sais a 800 °C em comparação com GDCNLC5S. A melhoria da condutividade do contorno de grão com a duração do tratamento é em muitos aspectos similar ao papel da temperatura no desempenho elétrico, visto previamente. Os papéis do tempo e da temperatura nas mudanças observadas sugerem processos termicamente ativados. Estes efeitos são consideravelmente reproduzíveis como mostrado na Figura VI.8, que mostra um conjunto de dados de impedância para o GDC infiltrado com NLC por 2 h com amostras distintas e diferentes magnitudes de sinais ac (0,5 ou 1 V).

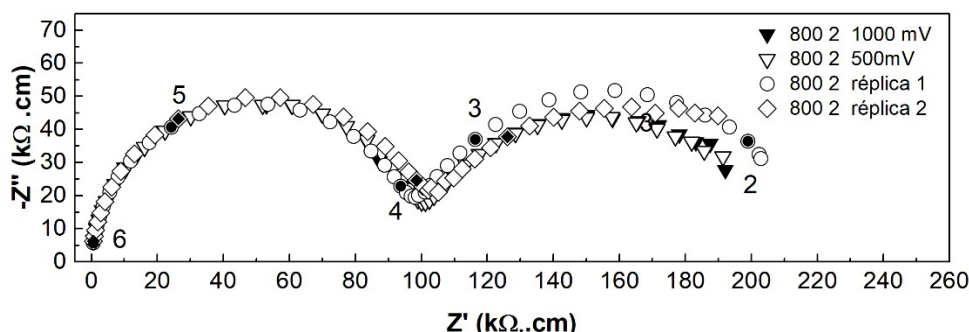


Figura VI.8. Espectros de impedância em ar a 200 °C de células baseadas em GDC infiltrado com NLC a 800 °C por 2 h. Também se apresentam dados obtidos com sinais ac distintos. Os números próximos aos gráficos são o logaritmo da frequência (Hz).

A Figura VI.9A apresenta gráficos do tipo Arrhenius da condutividade total (σ_t) de todas as amostras dentro da faixa de temperatura explorada (200 – 600 °C). A conversão da resistência na condutividade ($\sigma = L/S.R$) assumiu as dimensões previamente discutidas. A opção por gráficos de $\ln(\sigma.T)$ versus $1/T$ significa que os declives de todas as linhas podem ser usados para estimar a energia de migração dos íons (E_m , Tabela VI.4) ao invés de serem simples valores de energia de ativação. Uma leve dispersão nos valores de σ_t a temperaturas mais baixas desaparece com o aumento da temperatura devido aos fatores geométricos imprecisos, como já discutido. A 600 °C, valores de condutividade de aproximadamente 1,6

$\times 10^{-2}$ e $1,8 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ foram obtidos com o GDC puro com medidas em plano (UT) e em cruzado (Cross), respectivamente. Porém, a melhor condutividade foi observada para o GDC 800 2. A condutividade do GDCNLC5S também excedeu a condutividade do GDC puro. No geral, as energias de migração dentro da faixa de temperatura 200 a 600 °C, encontram-se na gama de 76,6 a 80,9 kJ.mol⁻¹ (Tabela VI.5).

A Figura VI.9B mostra gráficos do tipo Arrhenius similar para a condutividade do grão (σ_g) dentro de uma faixa menor de temperatura, onde uma deconvolução confiável de dados pode ser realizada. Há uma dominância de linhas quase sobrepostas paralelas, o que indica a preservação de um mecanismo de transporte iônico dominante semelhante em todos os materiais. Todas as amostras tiveram σ_g próximos com valores de energia de migração variando de 70,8 a 74,1 kJ.mol⁻¹.

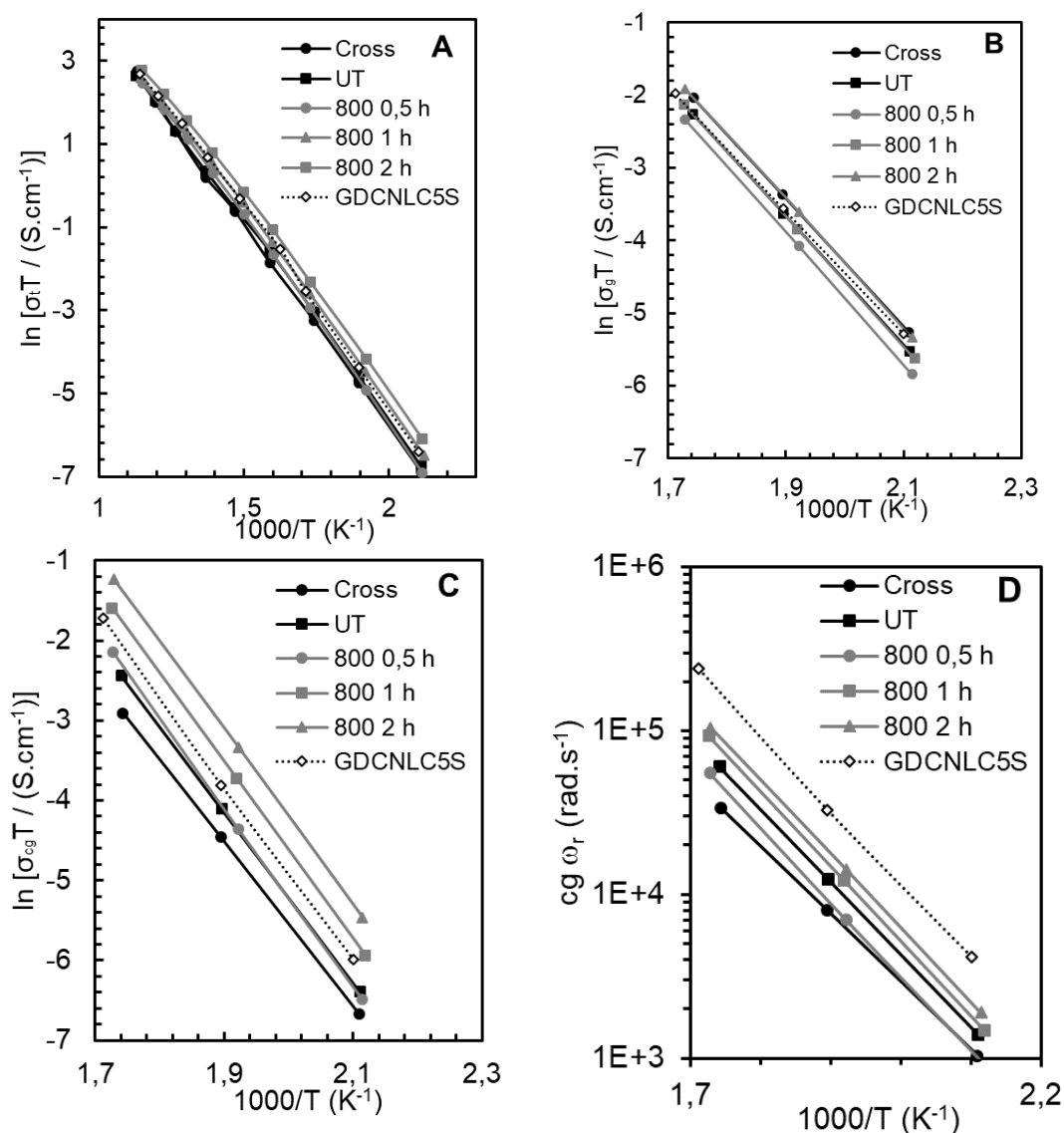


Figura VI.9. Gráficos do tipo Arrhenius (A) da condutividade total (σ_t), (B) condutividade do grão (σ_g), (C) condutividade do contorno de grão (σ_{cg}) e (D) frequências de relaxação ($\lg \omega_r$) do contorno de grão de várias amostra baseadas em GDC.

A Figura VI.9C apresenta um gráfico do tipo Arrhenius para a condutividade do contorno de grão (σ_{cg}). As mesmas escalas foram adotadas nas Figuras VI.9B e VI.9C para mostrar que os valores de σ_{cg} são bastante distintos, como já observado nas análises dos espectros de impedância. A vantagem do GDC 800 2 com respeito ao GDC puro e até mesmo o GDCNLC5S é muito clara.

Tabela VI.4. Condutividade elétrica total (σ_t), do grão (σ_g) e do contorno de grão (σ_{cg}) e energias de migração (E_m) correspondentes das células baseadas em GDC.

Acrônimo	Total		Grão		Contorno de grão	
	$\sigma_t (\times 10^{-2}$ S.cm ⁻¹) 600 °C	E_m (kJ.mol ⁻¹)	$\sigma_g (\times 10^{-4}$ S.cm ⁻¹) a 300 °C	E_m (kJ.mol ⁻¹)	$\sigma_{cg} (\times 10^{-4}$ S.cm ⁻¹) a 300 °C	E_m (kJ.mol ⁻¹)
Cross	1,79	80,9	2,28	73,2	0,95	85,3
UT	1,58	78,7	1,82	73,7	1,52	88,9
800 0.5	1,35	78,0	1,72	73,4	2,19	93,0
800 1	1,53	77,6	2,06	74,1	3,51	91,9
800 2	1,85	76,6	2,54	73,7	5,05	91,1
GDCNLC5S	1,66	79,0	2,37	70,8	3,07	91,4

As frequências de relaxação dos arcos de espectroscopia de impedância podem ser usadas como impressão digital do relevante fenômeno de polarização. Este aspecto está no cerne da eficácia da espectroscopia de impedância na separação das distintas contribuições. Como tal, a análise da frequência de relaxação dos arcos de contorno de grão também é considerada em um gráfico tipo Arrhenius (Figura VI.9D) dentro da faixa de temperatura 200 – 300 °C. A dispersão dos valores é pequena, porém a frequência de relaxação do contorno de grão aumenta com a duração da infiltração do tratamento com NLC (a 800 °C), aproximando-se dos valores observados para o GDCNLC5S.

Independentemente das diferenças mencionadas, as análises combinadas de todos os dados não mostram nenhuma evidência de mudança nos transportadores de carga dominantes com a infiltração de NLC. As energias de migração (grão e contorno de grão) para todas as amostras ficaram dentro dos valores típicos observados para o GDC puro. As acentuadas mudanças de condutividade total frequentemente observadas em compósitos GDC + NLC por volta da temperatura eutética do NLC ($1000/T \approx 1,3 \text{ K}^{-1}$), não são vistas nos presentes resultados (20). Estes aspectos são destacados aqui para enfatizar que os íons de metais alcalinos e/ou compostos correspondentes estão longe de serem dominantes nesses materiais.

3. Comentários finais

O desempenho elétrico do GDC 800 2 é semelhante ao desempenho elétrico do GDC puro e do GDCNLC5S. No caso do GDCNLC5S todos os cátions foram intimamente misturados como precursores. Uma dissolução considerável dos cátions metálicos alcalinos na rede da céria parece dificilmente provável. Até mesmo o Li^+ , o mais próximo em tamanho com respeito ao Ce^{4+} (raios para coordenação VIII: 97 (Ce^{4+}), 92 (Li^+) e 118 pm (Na^+) (21)) deveria originar concentrações maiores de vacâncias de oxigênio e considerável interação de defeitos (aceitador dopante triplo negativo e vacâncias de oxigênio duplo positivo, Li_{Ce}''' e V_{O}'' usando a notação de Kroger-Vink). Isto deveria ser visível tanto na magnitude da condutividade do grão como na energia de migração iônica. Não houve evidência de nenhum destes efeitos.

O desempenho elétrico do contorno de grão dos condutores de íons óxidos policristalinos dopados com aceitadores é determinado pela distribuição local de cátions dopantes e vacâncias de oxigênio. No GDC e materiais similares, o contorno de grão elétrico inclui as camadas de carga espacial próximo do núcleo do grão positivamente carregado. A depleção das vacâncias de oxigênio nas camadas de carga espacial e acúmulo dos dopantes aceitadores próximos ao contorno de grão são inter-relacionados (22,23). Isto explica a condutividade de contorno de grão mais baixa observada nestes materiais, inclusive em materiais com alta pureza.

As propriedades elétricas dos contornos de grão podem também mudar devido a efeitos de impureza. Óxidos como o SiO_2 podem acumular nos contornos de grão durante a sinterização, criando um efeito bloqueador com respeito a condução iônica (24). Pelo contrário, a sua eliminação dos contornos de grão, correspondendo à remoção de fases secundárias para os pontos de contato triplo pela combinação com um agente de eliminação, podem explicar uma melhoria da condutividade do contorno de grão (25,26). Um aditivo pode remover uma fase secundária do contorno de grão, mas também pode mudar a concentração de espécies como o dopante aceitador.

Os mecanismos sugeridos anteriormente estão dentro do que pode ser identificado como conhecimento existente sobre efeitos de ajuste no contorno de grão. Recentemente, mecanismos alternativos de melhoria da condutividade do contorno de grão consideraram um transporte colaborativo local de espécies moleculares e iônicas envolvendo metais alcalinos e oxigênio (12). Para examinar esta possibilidade, uma série de experimentos adicionais foi realizada, polarizando as células tratadas com NLC com uma corrente dc. Sob polarização dc, a redução do oxigênio a íon óxido e oxidação dos íons óxidos para oxigênio (reações catódica e anódica da célula) deve prosseguir sem perturbações, pois o ar livre é uma fonte

e escoadouro de oxigênio. No entanto, reações envolvendo íons de metais alcalinos não podem ser sustentadas devido a falta de uma fonte adequada/escoadouro para estas espécies na superfície eletrodo/eletrolito em ar. Portanto, mecanismos envolvendo íons móveis alcalinos devem desaparecer com a polarização dc.

Espectros de impedância de uma célula GDC 800 2 a 200 °C antes e depois da polarização dc estão apresentados na Figura VI.10A. A polarização durou cerca de 400 minutos a 500 °C, em ar. A tensão dc aplicada foi de 0,5 V. Ambos os espectros estão sobrepostos. Não há sinal de degradação da condutividade do grão e do contorno de grão. Sob condições dc, na presença de um caminho percolado para íons móveis alcalinos, estes devem ser arrastados para o catodo da célula. Se eles estão presentes e móveis em piscinas isoladas ao longo dos contornos de grão, estes devem ser acumulados em um lado, enquanto seus contra-íons negativos devem se acumular no lado oposto. A falta de alguma mudança visível no contorno de grão sugere que as características locais foram preservadas. Este experimento mostra que a participação direta de íons de metais alcalinos no mecanismo de transporte no contorno de grão não é facilmente defensável.

Também foram obtidos espectros de impedância a 500 °C, antes e depois da polarização (Figura VI.10B). O arco do eletrodo mostrou uma considerável redução em magnitude. Uma inspeção por SEM mostrou que a microestrutura do anodo foi melhorada sob polarização (aumentando a porosidade). Uma melhoria da microestrutura do eletrodo (contorno de tripla fase melhorado) facilitou a liberação de oxigênio no lado do anodo e diminuiu a impedância do eletrodo, com um impacto positivo na impedância total da célula. Na realidade, a corrente dc observada ao longo do ensaio foi por volta de 0,15 mA, mostrando um leve aumento depois de um período curto de indução (Figura VI.10C).

Provavelmente não há um único mecanismo capaz de explicar o conjunto de efeitos observados nos materiais onde sais são introduzidos em pequenas concentrações. Uma primeira questão que merece consideração é a tendência distinta dos óxidos de Ce e Gd a reagir com carbonatos de metais alcalinos em ar (27). O óxido de cério é razoavelmente estável até 1000 °C, já o óxido de gadolínio tende a reagir a 900 °C com a formação de um composto misto de Li e Gd:



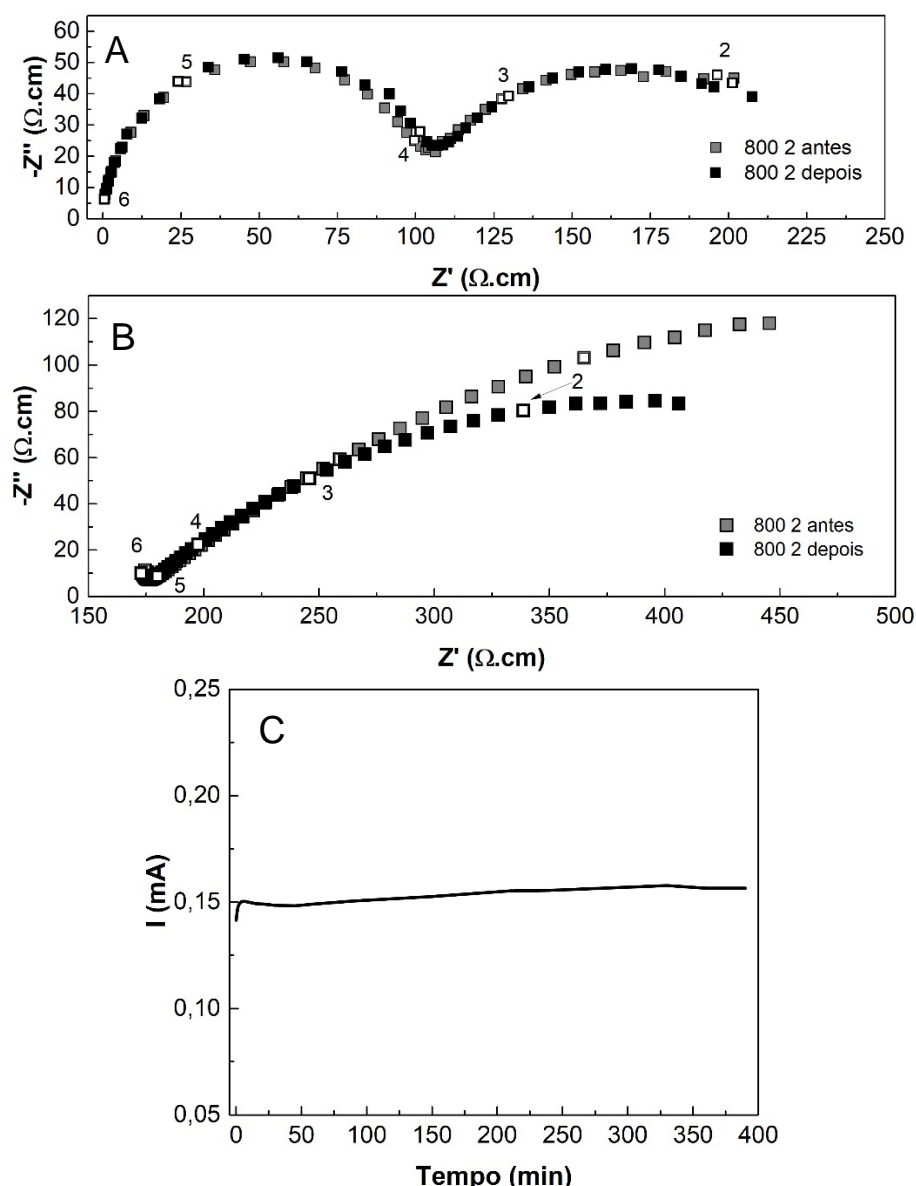


Figura VI.10. Espectros de impedância obtidos a (A) 200 °C e (B) 500 °C da célula GDC 800 2 antes (símbolos abertos) e depois (símbolos cheios) da polarização com uma tensão constante (0,5 V) por aproximadamente 400 min. (C) Corrente imposta em função do tempo.

A tendência distinta para a reação em ar é ainda mais relevante quando na presença de CO_2 (provável devido a decomposição parcial térmica dos carbonatos de metais alcalinos). Neste caso, o CeO_2 é estável até 1000 °C, porém o Gd_2O_3 começa a reagir a temperaturas tão baixas quanto 500 °C, formando um dioxicarbonato ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) (28). Isto significa que os carbonatos de metais alcalinos podem agir como um eliminador seletivo de Gd nos contornos de grão a temperaturas moderadas.

Além da compreensão dos dados relatados de condutividade elétrica, também é necessária a compreensão geral do provável mecanismo de infiltração. Com a impregnação realizada a baixas temperaturas e com menor tempo de infiltração, somente os grãos mais externos são envolvidos com NLC. Uma vez que a fase de carbonatos é um isolante

(condutividade menor que o GDC (29)), estas regiões tornam-se basicamente um bloqueador de íons a temperaturas menores que a eutética (500 °C). A presença de um isolante disperso dentro de um óxido condutor de íons pode aparecer predominantemente no chamado arco de contorno de grão ou nos arcos de grão e contorno de grão, sempre com um aumento na impedância. Isto explicaria qualitativamente a tendência observadas com as células GDC 600, 700 e 800 0.5. Estes materiais tiveram piores desempenho do que o GDC puro em todos os aspectos.

A condutividade do grão das amostras 800 1 e 800 2 é basicamente a mesma do GDC puro, mas a condutividade do contorno de grão é maior. É necessário um mecanismo que explique o desaparecimento da fase bloqueante. A temperatura de 800 °C claramente excede a temperatura eutética (500 °C), e a volatilização e decomposição do NLC (em óxidos) devem ser substanciais. A interação química com o Gd ao longo do contorno de grão é também esperada, como previamente detalhado. A 800 °C, GDC e NLC em contato direto estão em mudança. Tratamentos prolongados a 800 °C podem favorecer efeitos com potenciais consequências positivas na performance do contorno de grão elétrico. A formação de partículas isoladas de uma fase secundária pode não ser detectada por SEM/EDS, mas seria normal incluir óxidos mistos de Gd e metais alcalinos nos pontos de triplo contato. Além disso, o arrastamento do Gd do contorno de grão para fora das amostras de GDC é viável na presença de uma fase fundida. O arrastamento de produtos de corrosão via fase líquida a partir do contorno de grão é bem conhecido da corrosão por picada em metais.

Estas considerações finais destacam múltiplas possibilidades de mecanismos que poderiam contribuir com a melhoria da condutividade do contorno de grão. Uma demonstração completa de qualquer um desses mecanismos envolve condições experimentais exigentes (ex. análises de perfis de concentração em múltiplos contornos de grão). De fato, em materiais cerâmicos similares, os contornos de grãos mostram uma distribuição de condições, de limpa a coberta por uma fase secundária (12). Independentemente do exato mecanismo envolvido, o efeito é obvio e pode ser usado para melhorar o contorno de grão de eletrólitos sólidos como o GDC. A capacidade de reproduzir completamente essas melhorias na condutividade com a impregnação de NLC utilizando uma rota de processamento mais simples é um claro desafio a ser enfrentado.

No Anexo B estimam-se algumas características do contorno de grão de diferentes amostras testadas ao longo deste trabalho. Embora seja evidente a coerência entre os resultados obtidos na caracterização elétrica e as alterações estimadas na depleção de vacâncias de oxigênio no contorno de grão, é igualmente verdade que isto somente indica que o modelo relaciona de forma coerente uma observação experimental com uma realidade que exige ser confirmada por outros meios experimentais.

4. Conclusões

Amostras de GDC tratadas termicamente com NLC mostraram alta condutividade de contorno de grão. Estes materiais mostraram melhor desempenho quando comparados com o GDC puro ou até mesmo com um eletrólito cerâmico de alta qualidade de GDC+NLC preparado por uma rota química. As mudanças químicas nas camadas mais externas dos grãos de GDC parecem uma explicação plausível para a melhoria da condutividade. A existência de contribuições/caminhos locais ou percolados envolvendo os íons de metais alcalinos parece descartada após medições de polarização dc que não mostram impacto na condutividade do material. No geral, os resultados apresentados introduzem uma perspectiva promissora no ajuste do contorno de grão de cerâmicas densas, requerendo uma replicação adequada utilizando técnicas simples de produção em massa.

REFERÊNCIAS

1. Inaba H, Tagawa H. Ceria-based solid electrolytes. *Solid State Ionics*. 1996;83:1–16.
2. Kharton VV, Figueiredo FMHLR, Navarro L, Naumovich EN, Kovalevsky AV, Yaremchenko AA, Viskup AP, Carneiro A, Marques FMB, Frade JR. Ceria-based materials for solid oxide fuel cells. *J Mater Sci*. 2001;36(5):1105–17.
3. Van herle J, Horita T, Kawada T, Sakai N, Yokokawa H, Dokiya M. Low temperature fabrication of (Y,Gd,Sm)-doped ceria electrolyte. *Solid State Ionics*. 1996;86–88:1255–8.
4. Kharton V V, Marques FMB, Atkinson A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. *Solid State Ionics*. 2004;174:135–149.
5. Avila-Paredes HJ, Kim S. The effect of segregated transition metal ions on the grain boundary resistivity of gadolinium doped ceria: Alteration of the space charge potential. *Solid State Ionics*. 2006;177:3075–80.
6. Pikalova EY, Demina AN, Demin AK, Murashkina AA, Sopernikov VE, Esina NO. Effect of doping with Co_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , and M_2O_3 on the properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. *Inorg Mater*. 2007;43(7):830–837.
7. Neuhaus K, Baumann S, Dolle R, Wiemhöfer H-D. Effect of MnO_2 concentration on the conductivity of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$. *Crystals*. 2018;8(1):40.
8. Zhang TS, Kong LB, Zeng ZQ, Huang HT, Hing P, Xia ZT, Kilner J. Sintering behavior and ionic conductivity of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ with a small amount of MnO_2 doping. *J Solid State Electrochem*. 2003;7(6):348–54.
9. Nicholas JD, De Jonghe LC. Prediction and evaluation of sintering aids for Cerium Gadolinium Oxide. *Solid State Ionics*. 2007;178:1187–94.
10. Li S, Xian C, Yang K, Sun C, Wang Z, Chen L. Feasibility and mechanism of lithium oxide as sintering aid for $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_8$ electrolyte. *J Power Sources*. 2012;205:57–62.
11. Zhu T, Lin Y, Yang Z, Su D, Ma S, Han M, Chen F. Evaluation of Li_2O as an efficient sintering aid for gadolinia-doped ceria electrolyte for solid oxide fuel cells. *J Power Sources*. 2014;261:255–63.
12. Maheshwari A, Wiemhöfer H. Augmentation of grain boundary conductivity in Ca^{2+} doped ceria-carbonate-composite. *Acta Mater*. 2016;103:361–9.
13. Han M, Liu Z, Zhou S, Yu L. Influence of lithium oxide addition on the sintering behavior

- and electrical conductivity of gadolinia doped ceria. *J Mater Sci Technol*. 2011;27(5):460–4.
14. Jason Dale Nicholas. Low Temperature constrained sintering of cerium gadolinium oxide films for solid oxide fuel cell applications. PhD Thesis, University of California; 2007.
 15. Jacobson NS, Lee KN. Corrosion of mullite by molten salts. *J Am Ceram Soc*. 1996;79(8):2161–7.
 16. Maier J. On the conductivity of polycrystalline materials. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys Chemie*. 1986;90(1):26–33.
 17. Perry NH, Yeh TC, Mason TO. Temperature dependence of effective grain core/single crystal dielectric constants for acceptor-doped oxygen ion conductors. *J Am Ceram Soc*. 2011;94(2):508–15.
 18. Rondão AIB, Patrício SG, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Impact of ceramic matrix functionality on composite electrolytes performance. *Electrochim Acta*. 2013;109:701–9.
 19. Armijo V, Atencio L, Brooks ML, Lee DM, McClelland JB, Morris CL, McGaughey PL, Rawool-Sullivan M, Sondheim WE. Cathode Strip Readout Chamber Design Issues. In: LANL Report on the R&D Program for Cathode Strip Readout Chambers for the PHENIX Muon Tracking System [Internet]. Available from: <https://www.phenix.bnl.gov/phenix/www/muon/phnotes/PN125/node1.html>
 20. Benamira M, Ringuedé A, Hildebrandt L, Lagergren C, Vannier RN, Cassir M. Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for SOFC applications: II - An electrochemical insight. *Int J Hydrogen Energy*. 2012;37:19371–9.
 21. Shannon RD. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr*. 1976;A32:751–67.
 22. Guo X, Waser R. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria. *Prog Mater Sci*. 2006;51:151–210.
 23. Guo X, Sigle W, Fleig JU, Maier J. Role of space charge in the grain boundary blocking effect in doped zirconia. *Solid State Ionics*. 2002;154–155:555–61.
 24. Steele B. Appraisal of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C. *Solid State Ionics*. 2000;129(1–4):95–110.
 25. Cho P-S, Lee SB, Cho YH, Kim D-Y, Park H-M, Lee J-H. Effect of CaO concentration

- on enhancement of grain-boundary conduction in gadolinia-doped ceria. *J Power Sources*. 2008;183:518–23.
26. Arunkumar P, Preethi S, Suresh Babu K. Role of iron addition on grain boundary conductivity of pure and samarium doped cerium oxide. *RSC Adv*. 2014;4(84):44367–76.
27. Yamauchi M, Itagaki Y, Aono H, Sadaoka Y. Reactivity and stability of rare earth oxide– Li_2CO_3 mixtures. *J Eur Ceram Soc*. 2008;28(1):27–34.
28. Loureiro FJA, Rajesh S, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Stability of metal oxides against Li/Na carbonates in composite electrolytes. *RSC Adv*. 2014;4(104):59943–52.
29. Brosda S, Bouwmeester HJM, Guth U. Electrical conductivity and thermal behavior of solid electrolytes based on alkali carbonates and sulfates. *Solid State Ionics*. 1997;101(103):1201–5.

SEÇÃO VII

PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE COMPÓSITOS E O IMPACTO DA ROTA DE PROCESSAMENTO

"An expert is someone who knows some of the worst mistakes that can be made in his subject, and how to avoid them"

Werner Heisenberg

SEÇÃO VII

PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE COMPÓSITOS E O IMPACTO DA ROTA DE PROCESSAMENTO

1. Introdução

O óxido de cério dopado com Gd ou Sm (GDC ou SDC respectivamente) está entre os eletrólitos mais estudados para aplicações em Células a Combustível de Óxido Sólido para Temperatura Intermédia (IT-SOFC, do inglês *Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells*). A condutividade iônica desses materiais é maior do que a reportada para a zircônia estabilizada com Ítria (YSZ), material de referência para as SOFCs (1–4). No entanto, a aplicação destes materiais a temperaturas intermediárias é limitada pela redução parcial do Ce^{4+} para Ce^{3+} e consequências indiretas desta redução, nomeadamente aumento de condutividade eletrônica e expansão química. Apesar da maior condutividade quando comparada YSZ, estes materiais ainda apresentam valores abaixo do ideal para eletrólitos de SOFCs ($10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ a uma temperatura de trabalho na ordem dos 600-700 °C) (5,6).

Nas últimas décadas sistemas baseados em eletrólitos multifásicos têm sido estudados como alternativa. No geral, esses sistemas têm como princípio básico a presença de uma fase cerâmica e de um sal, oferecendo uma solução multicondutora, com muito elevada condutividade total a temperaturas acima do ponto de fusão dos sais (7–11). As misturas de cerâmicos baseados em céria com carbonatos alcalinos são vistas como potenciais eletrólitos para células a combustível e membranas separadoras de CO_2 (12–15). Estes materiais têm recebido muita atenção devido a possibilidade de transporte misto, onde os mecanismos de condução podem envolver íons oxigênio e carbonato (16), prótons (8) e espécies iônicas mais complexas (NaCO_3^- ou $\text{C}_2\text{O}_5^{2-}$) (17).

À complexidade dos mecanismos de condução junta-se o efeito no desempenho destes eletrólitos das atmosferas de trabalho. Em atmosferas ricas em O_2 a formação de espécies como peróxidos e superóxidos é apresentada como justificativa para o aumento da condutividade dos compósitos em relação a condutividade em ar. Em atmosferas com H_2 e eventualmente H_2O a variação das propriedades elétricas pode envolver formação de hidróxidos e/ou decomposição do íon carbonato (10,18). A observação da queda da condutividade dos compósitos em diferentes atmosferas já foi reportada e já foi sugerida a possibilidade de formação de espécies complexas como os íons dicarbonato e espécies hidrogenadas (em atmosferas ricas em CO_2 e H_2 respectivamente) (19).

O método de processamento mais usual para a produção dos eletrólitos compósitos é a mistura de pós dos constituintes e prensagem uniaxial (20,21). A falta de coesão entre as partículas da fase cerâmica devido à baixa temperatura de sinterização exigida para estes eletrólitos é uma das principais limitações deste tipo de processamento. Devido ao fraco contato das partículas cerâmicas, as células com estes eletrólitos tendem a ter baixa estabilidade mecânica e uma tendência maior a degradação. Uma alternativa a esta desvantagem é a produção de eletrólitos com partículas cerâmicas altamente reativas, os chamados nanopós. As nanopartículas apresentam maior área superficial, responsável pela força motriz da sinterização, permitindo um coalescimento e crescimento das partículas a temperaturas mais modestas. Estas soluções já foram estudadas em diversos trabalhos. No entanto, grande parte destes estudos contaram com pelo menos duas etapas, com preparação prévia dos nanopós sintéticos da fase cerâmica (e.g., GDC ou SDC) (22–24). O trabalho mais recente que apresenta uma solução promissora alternativa envolveu a síntese em uma única etapa, onde os sais de metais alcalinos foram introduzidos em uma resina precursora do cerâmico baseado em céria (19).

Outra alternativa para a obtenção destes eletrólitos é a fabricação dos compósitos por um processo de impregnação da fase fundida em uma matriz já estabelecida e que tenha propriedades mecânicas favoráveis para as aplicações em vista. No entanto, o processamento das matrizes é muitas vezes complexo, com mais de uma etapa de fabricação e/ou com alto custo associado ao material de sacrifício e/ou temperaturas elevadas de sinterização (14,25). Uma solução para este último problema é produzir matrizes a partir dos materiais mais usuais utilizando aditivos de sinterização. Esta abordagem permite diminuir a temperatura de sinterização dos corpos porosos.

Neste trabalho foi avaliado o desempenho elétrico do eletrólito compósito obtido a partir da infiltração da mistura eutética de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ (NLC) em uma matriz pré-estabelecida de GDC. O próprio NLC foi utilizado como aditivo de sinterização no GDC. Outros eletrólitos compósitos foram fabricados recorrendo a vários métodos de processamento, como síntese química e moagem de alta energia, na tentativa de avaliar o impacto destes procedimentos nas propriedades elétricas desses compósitos. Em resumo, foram usados três tipos de processamento para fabricar uma variedade de eletrólitos compósitos (moagem e sinterização tradicional, síntese química em uma etapa, e infiltração de sais fundidos em matriz porosa). Os detalhes experimentais foram oportunamente apresentados sendo aqui somente sumariados os acrônimos usados para identificar os diferentes compósitos (Tabela VII.1).

A necessidade de separar os contributos elétricos do óxido relativamente ao do cerâmico em medições de condutividade total a diferentes pressões parciais de oxigênio

justificou um conjunto limitado de ensaios usando o LiAlO_2 como matriz. Por força de simplificação a matriz e o compósito consolidado utilizando estes materiais serão chamados de LiA e LiA-imp respectivamente.

Tabela VII.1. Condições de processamento, sinterização e impregnação dos compósitos.

Acrônimo	Processamento	Condições de sinterização	Condições de impregnação	Concentração GDC:NLC em volume
CSM	Moagem com GDC sintético	700 °C por 1 h		60:40
CCM	Moagem com GDC comercial	700 °C por 1 h		60:40
CS450	Adição de NLC a resina sintética	700 °C por 1 h		60:40
CS600	Adição de NLC a resina sintética	700 °C por 1 h		60:40
GDC1M – 900	Matriz	900 °C por 4 h		
GDC1M-imp	Impregnação NLC fundido	Idem	800 °C por 1 h	≈ 64:36*
LiA	Matriz	1300 °C por 12 h		
LiA-imp	Impregnação NLC fundido	Idem	800 °C por 1 h	≈ 64:36*

* A partir da estimativa da densificação da matriz da correspondente.

Com os diferentes métodos de preparação é esperado que ajustes sejam realizados nos perfis de calcinação e sinterização (compósito e matrizes) para melhor adequação das propriedades destes materiais com as suas respectivas naturezas. Após uma vasta verificação na literatura, observou-se que compósitos preparados por métodos convencionais com pós comerciais ou sintéticos tem suas propriedades elétricas otimizadas após queima próximas a 700 °C. A temperaturas superiores a possível mudança composicional do compósito devido a volatilização e decomposição parcial do NLC pode impactar negativamente estes compósitos. Amostras porosas baseadas em céria e aluminato do lítio foram consolidadas a partir de temperaturas diferentes para atender a tentativa de obter densificações similares. A produção da matriz de GDC utiliza o próprio NLC como aditivo de sinterização. Portanto, é esperado que a temperatura de queima deste seja diminuída em comparação com o LiAlO_2 , que por sua vez sinteriza somente em temperaturas extremas (>1500 °C).

A impregnação a 800 °C é justificada a partir de uma série de tentativas para o ajuste microestrutural e de condutividade elétrica destes compósitos. Apesar de ser realizada a temperaturas superiores a 700 °C, problemas com decomposição e volatilização parcial do NLC foram ignorados devido a grande quantidade em massa de NLC aplicada sobre a matriz. De fato, após o processo de impregnação foi necessária uma etapa de remoção por polimento do excesso de carbonatos fundidos em volta da amostra. Quaisquer dúvidas da possibilidade

da completa infiltração destes sais foram esclarecidas com os altos valores de densificação e microestruturas.

2. Resultados e discussão

2.1. Caracterização estrutural e microestrutural

As Figuras VII.1A e VII.1B mostram os padrões de XRD dos pós precursores e compósitos já consolidados (pós) para todas as composições em todas as rotas de processamento. Todos os padrões se encaixam nas características da estrutura tipo fluorita do $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (28795 ICSD, *Inorganic Crystal Structure Database*) sem evidência de nenhuma fase secundária ou mesmo da presença mais pronunciada das fases dos carbonatos. Os parâmetros de rede para os pós precursores estão em uma faixa estreita de flutuação de aproximadamente 5,421(2) – 5,424(4) Å para materiais preparados por ambas as rotas (Tabela VII.2). Para os compósitos já consolidados essa flutuação é ainda menor.

As pequenas flutuações nos valores não apresentaram nenhuma tendência com respeito a composição nominal nem em relação as rotas de processamento. Como já foi referido antes, o Li^+ possui tamanho compatível para uma possível substituição do Ce^{4+} na rede da céria. Já o Na^+ apresenta uma considerável incompatibilidade de tamanho (raios para coordenação VIII: 97 pm (Ce^{4+}), 92 pm(Li^+) e 118 pm (Na^+) (26)). Atendendo às diferentes rotas de processamento, a maior probabilidade de substituição dos cátions na rede da céria seria a partir da resina precursora do GDC. No entanto, dentro do limite de resolução da técnica de XRD não é possível observar nenhuma mudança substancial nos parâmetros de rede. A substituição residual é uma possibilidade sendo, contudo, necessária uma inspeção mais avançada para comprovar tal possibilidade.

A Figura VII.1C apresenta os padrões de XRD dos pós precursores do LiAlO_2 calcinados a 800 °C, da matriz porosa sinterizada a 1300 °C e do compósito obtido a partir da infiltração de NLC a 800 °C na matriz. A composição dos picos destes materiais é muito mais complexa do que aquelas vistas para os materiais baseado em céria. Os picos das diversas fases foram indexados como γ - LiAlO_2 (ICSD 430184), δ - LiAlO_2 (ICSD 99517), LiAl_5O_8 (ICSD 10480) e α - $\text{Na}_2\text{Li}(\text{CO}_3)$ (ICSD 203217). Diferentemente dos padrões dos compósitos baseados em céria, no padrão do compósito baseado em LiAlO_2 , o pico correspondente ao NLC cristalino pode ser observado. Estas características são frequentemente vistas em análises de XRD de eletrólitos para células a combustível de carbonatos fundidos (MCFC, de Molten Carbonate Fuel Cells) (27).

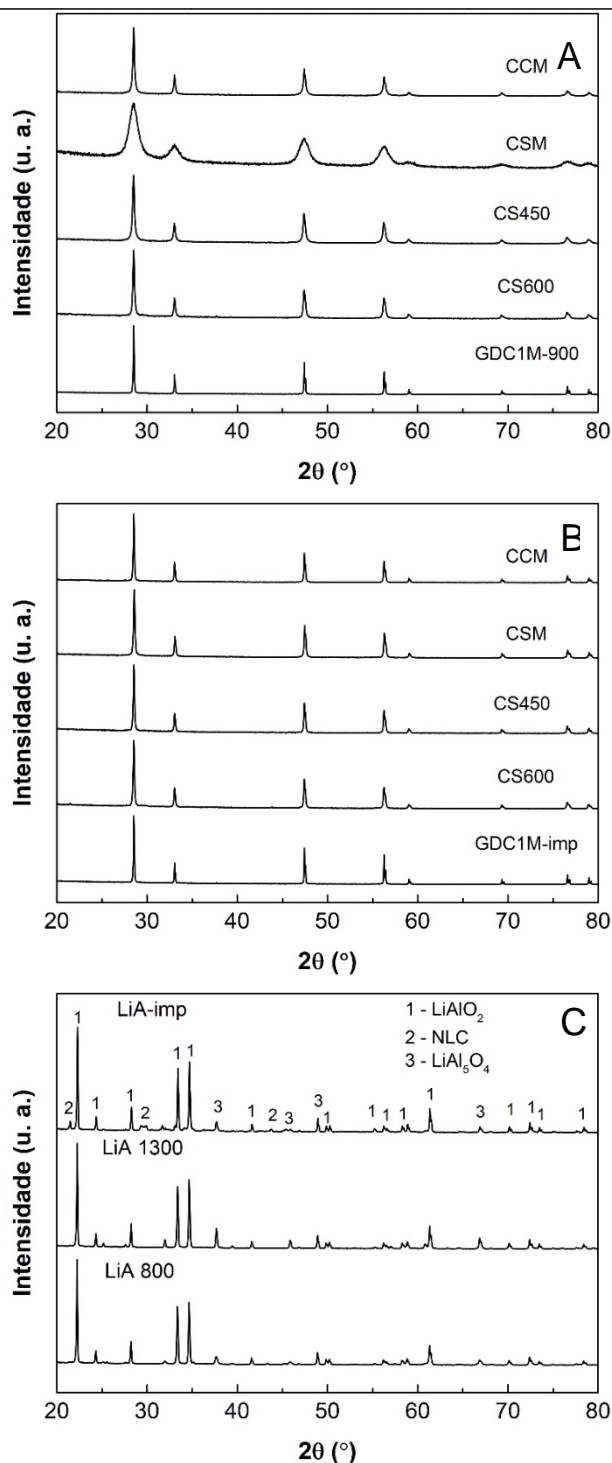


Figura VII.1. Padrão de XRD (A) dos pós compósitos GDC+NLC precursores preparados pela rota mecânica e sintética; (B) dos compósitos já consolidados (pós) preparados pelas rotas mecânicas, sintéticas e impregnação e (C) dos pós precursores da matriz e compósito baseados em LiAlO_2 e NLC. (D) Imagem de TEM das partículas dos pós compósitos preparados pela rota sintética calcinados a 600 °C.

Tabela VII.2. Características dos pós precursores e compósitos consolidados (parâmetros de rede, tamanho de cristalito, densificação e tamanho de grão).

Amostra	Precursosos		Eletrólito compósito		
	Parâmetro de rede (Å)	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetro de rede (Å)	Densificação (%)	Tamanho de grão (nm)
CCM	5,421(2)	62,0	5,420(3)	74,0	225 ± 14
CSM	5,424(4)	10,5	5,421(9)	96,8	69 ± 3
CS450	5,423(1)	53,2	5,421(9)	79,1	82 ± 3
CS600	5,422(6)	80,2	5,421(8)	68,0	83 ± 5
GDC1M-imp	-	-	5,420(3)	99,5	495 ± 26
GDC1M-900	5,419(0)	-	-	63,9	509 ± 27
LiA	-	-	-	64,3	-
LiA-imp	-	-	-	98,7	-

A Figura VII.2 mostra a imagem de TEM das partículas dos precursores dos pós compósitos preparados por síntese química calcinados a 600 °C. O tamanho de partícula do precursor calcinado é por volta de 72 ± 16 nm. Essa observação é consistente com os valores estimados por refinamento Rietveld, porém a variabilidade dos tamanhos de partículas é evidente.

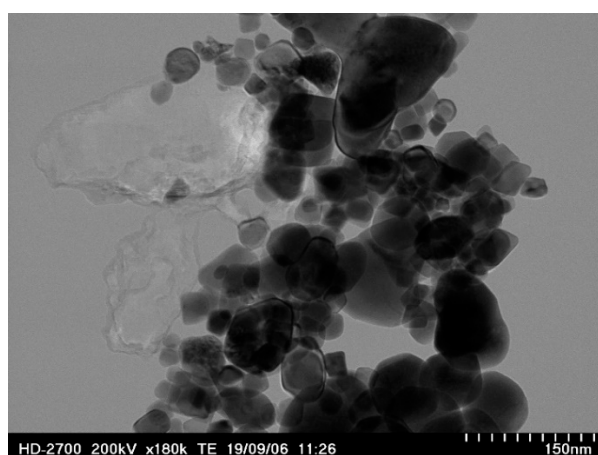


Figura VII.2. Imagem de TEM das partículas dos pós compósitos preparados pela rota sintética calcinados a 600 °C.

A Figura VII.3 mostra a microestrutura dos compósitos GDC+NLC preparados pela rota convencional (moagem) e rota sintética, sinterizados a 700 °C. A microestrutura da maioria dos compósitos é formada por partículas da fase cerâmica (mais claras) imersas em uma matriz (mais escura) de carbonatos fundidos. A microestrutura de alguns compósitos revela a presença de poros com tamanho superior ao dos grãos cerâmicos. De fato, a presença de uma larga quantidade de poros é esperada nessas microestruturas devido à baixa densificação dos compósitos, principalmente para as amostras CCM, CS450 e CS600 (Tabela VII.2).

Globalmente o tamanho dos grãos da fase cerâmica do GDC apresenta uma grande variação. De fato, é esperado que a natureza da fase cerâmica nas diversas amostras tenha um certo grau de variação, principalmente devido aos diferentes métodos de processamento aplicados em cada amostra. Enquanto os grãos para o compósito preparados com pó comercial são submicrométricos (≈ 220 nm, Tabela VII.2), o tamanho de grão dos compósitos produzidos a partir de uma rota sintética está abaixo de 100 nm ($\approx 70 - 80$ nm).

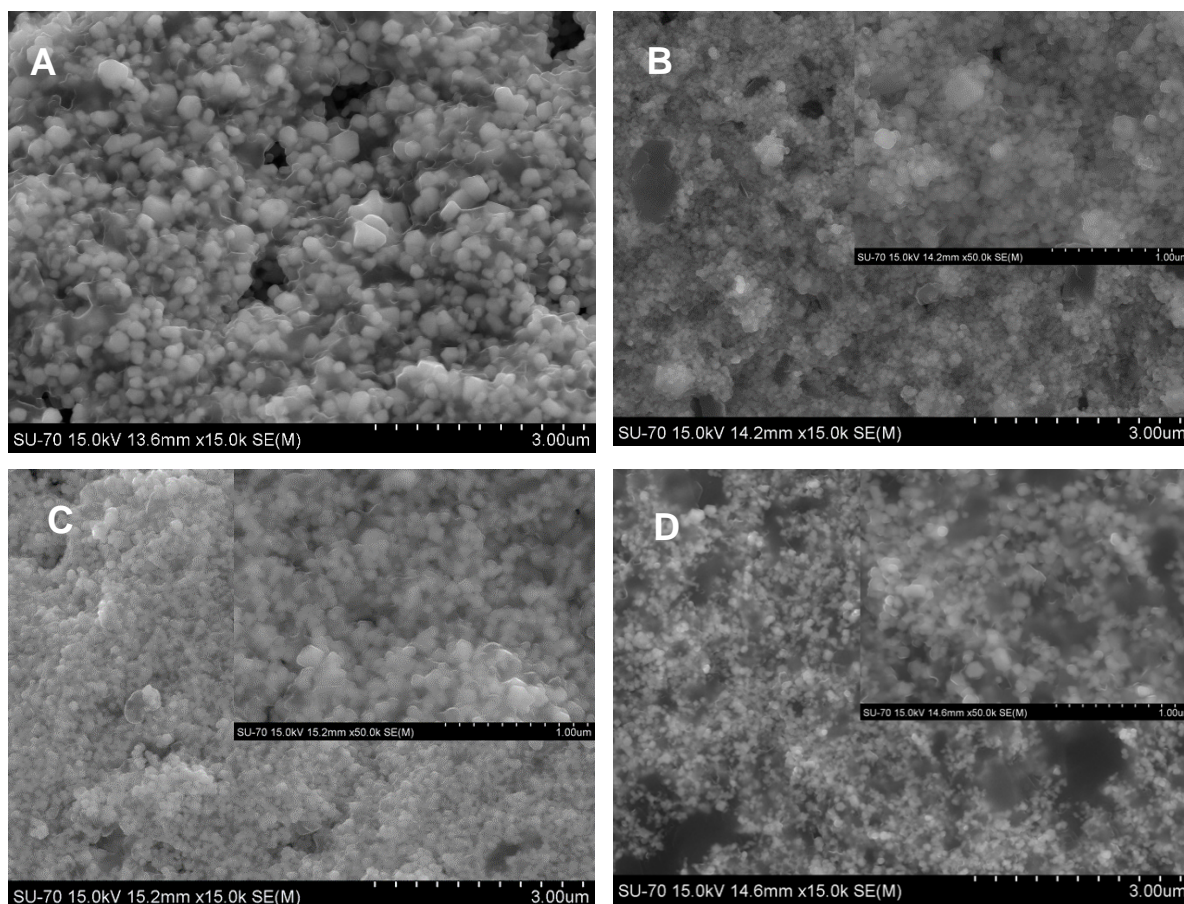


Figura VII.3. Imagens de SEM das superfícies de fratura dos compósitos GDC + NLC (A) CCM, (B) CSM, (C) CS450, (D) CS600. As Inserções mostram maiores ampliações das microestruturas.

As microestruturas dos compósitos preparados por impregnação de NLC a 800 °C estão apresentadas na Figura VII.4, assim como a microestrutura das matrizes correspondentes sem os carbonatos. Para os materiais baseados em céria o tamanho de grão é muito superior quando comparado aos materiais processados pelas rotas mecânica e sintética (≈ 500 nm). Apesar do processo de impregnação ocorrer a temperaturas mais elevadas do que a temperatura de sinterização dos outros compósitos (800 °C e 700 °C, respectivamente), o tamanho de grão da matriz precursora permanece praticamente o mesmo. Esta característica só é possível devido ao processo de consolidação prévia da fase

cerâmica, a qual passou por um processo de queima a temperatura mais elevada, e por um período maior (900 °C, 4 h).

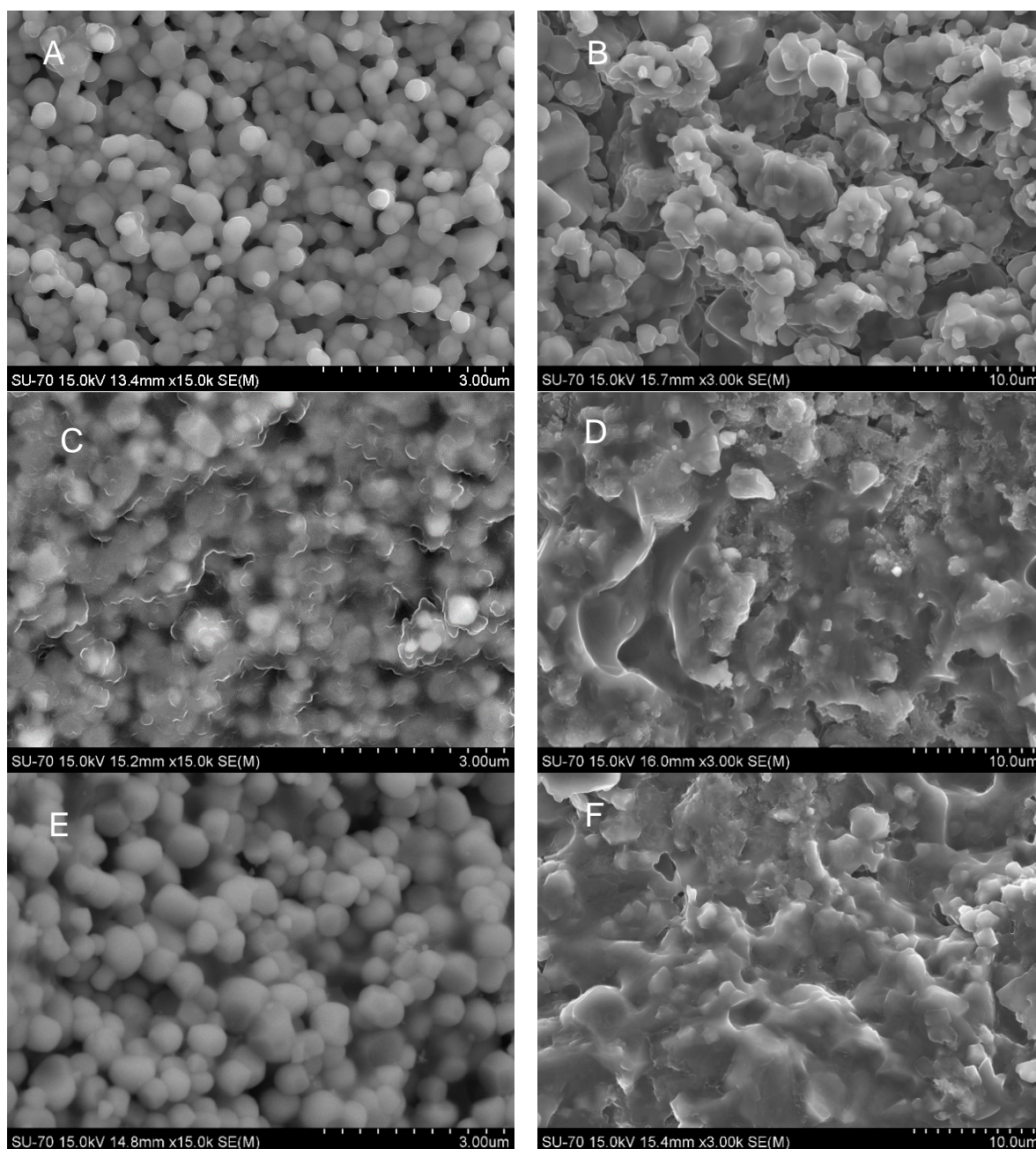


Figura VII.4. Imagem de SEM das superfícies de fratura das matrizes cerâmicas, dos compósitos correspondentes e após redução em atmosfera anódica das amostras GDC1M-imp (A, C e E respectivamente) e LiA-imp (B, D e F respectivamente). Para estes últimos uma menor magnificação foi escolhida devido ao diferente tamanho de grão.

No caso dos materiais baseados em LiAlO_2 , a maior temperatura de sinterização da matriz permitiu um maior coalescimento dos grãos. Este processo influenciou significativamente a microestrutura destes materiais, a ponto de a medição do tamanho do grão ser comprometida devido a incerteza no limite de cada grão. A microestrutura desse material após a impregnação é praticamente homogênea, sendo difícil a distinção das fases

amorfa e matriz cerâmica. Esta característica é esperada devido à grande interação destes materiais com o NLC. De fato, a dissolução parcial da fase LiAlO_2 nos sais fundidos é esperada, e é uma das principais causas da transformação da fase cerâmica. Este último é um dos principais motivos da falta de estabilidade do eletrólito em MCFCs.

Os resultados das análises de SEM/EDS para a amostra obtida por infiltração com NLC estão apresentados na Figura VII.5. O mapeamento dos cátions alcalinos só levou em consideração o Na, pois o Li está fora do alcance de aplicação do detector. Os cátions presentes mostram-se praticamente homogêneos. Para o Na é de se esperar alguma sobreposição em relação aos outros elementos devido a grande presença de carbonatos fundidos.

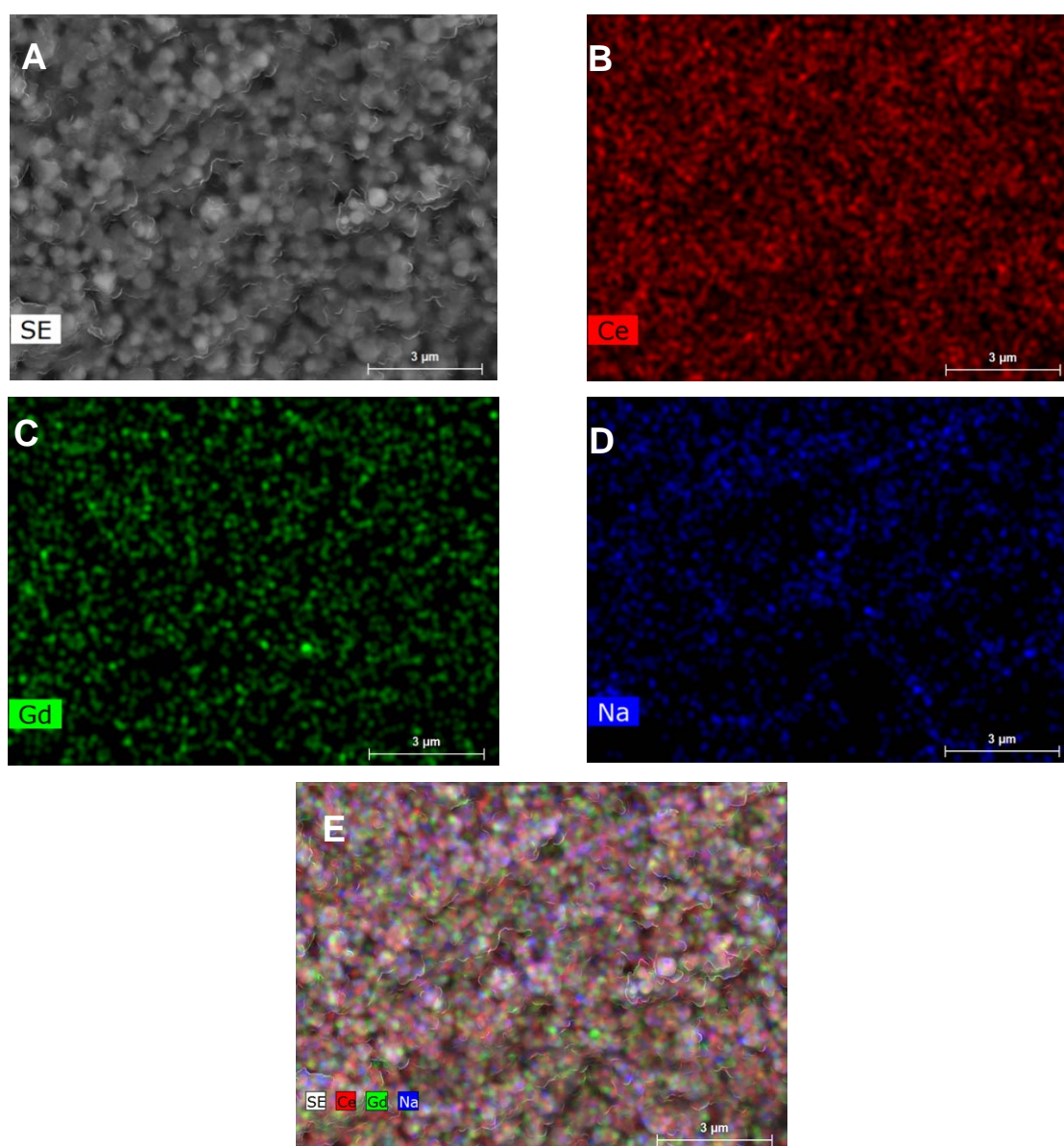


Figura VII.5. A) Imagem de SEM do compósito GDC+NLC obtido por infiltração dos carbonatos fundidos a 800 °C; (B) – (E) mapas elementares obtidos a partir do EDS. As legendas internas nas fotos são auto-explicativas.

2.2. Caracterização elétrica

A Figura VII.6 apresenta os espectros de impedância em ar a 250 e 600 °C dos compósitos obtidos por várias rotas de processamento e da matriz GDC1M-900. Os espectros estão apresentados como um gráfico da parte imaginária ($-Z''$) versus a parte real (Z'), corrigida em relação as dimensões da célula. As duas temperaturas escolhidas ilustram comportamentos distintos dos compósitos. A baixa temperatura as duas fases são sólidas, acima da temperatura eutética dos carbonatos (≈ 500 °C) o NLC passa a fase líquida.

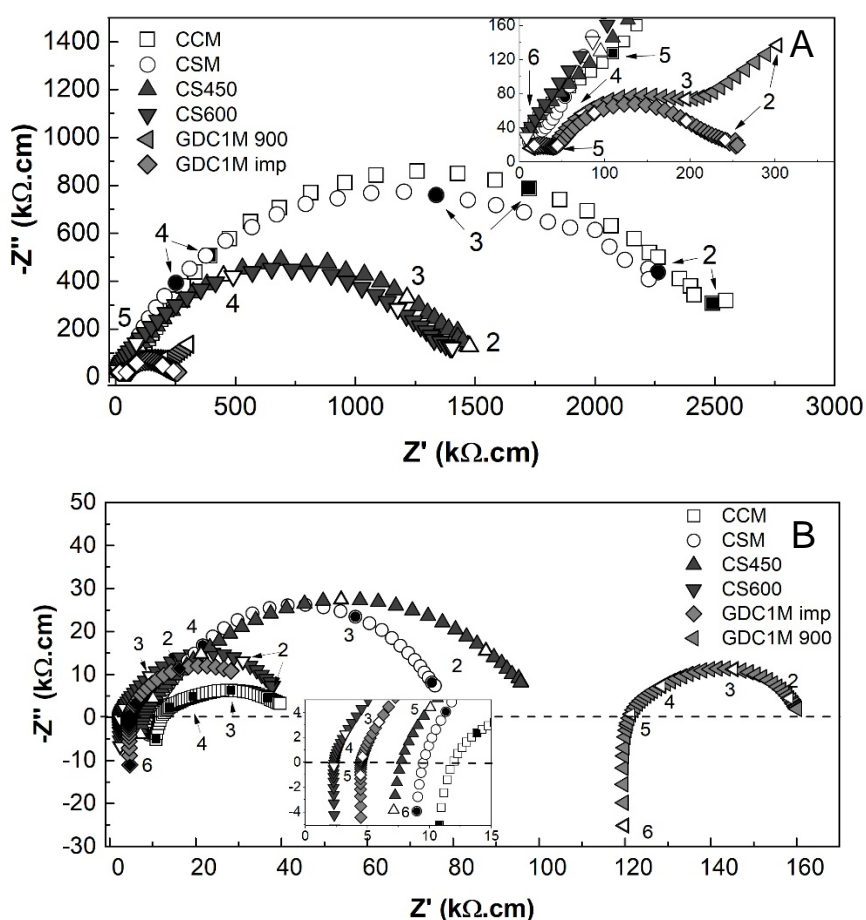


Figura VII.6. Espectros de impedância em ar a A) 250 °C e B) 600 °C dos compósitos baseados em GDC+NLC fabricados a partir de várias rotas de processamento. O espectro de impedância da matriz GDC1M-900 também está incluso. Números inseridos próximos aos pontos indicam o \log_{10} da frequência (Hz).

Abaixo da temperatura eutética (Figura VII.6A) os espectros apresentam grandes arcos com impedâncias variáveis de acordo com o método de processamento. Os compósitos preparados pela rota mecânica, independentemente dos pós cerâmicos de partida, possuem praticamente a mesma impedância. Os compósitos preparados pela rota sintética em uma etapa apresentam impedância com quase metade da magnitude.

O compósito preparado por impregnação da matriz já estabelecida tem uma impedância total pelo menos sete vezes menor que os anteriores. O seu espectro também

possui características e magnitude semelhante à da sua matriz (ver inserção da Figura VII.6A). Verifica-se a presença de um arco relativamente bem definido a frequências mais altas e um outro com maior magnitude a frequências intermediárias, conhecidos como arco de grão e contorno de grão, respectivamente.

Usou-se um circuito equivalente com uma associação série de dois circuitos elementares (R||CPE) de Resistência (R) em paralelo com um elemento de fase constante (CPE de *Constant Phase Element*) para ajustar os espectros a um comportamento modelo. Note-se que espectros de impedância de sistemas bifásicos são significativamente influenciados pela microestrutura das amostras. A designação usual de contributos de grão e contorno de grão pode se mostrar imprópria em situações com esse nível de complexidade.

Na Figura VII.6A, os espectros dos compósitos produzidos pelas rotas mecânica e sintética apresentam uma pequena inflexão nas regiões de frequências mais elevadas que sugerem um início de um arco. Porém, devido à baixa resolução, não foi possível obter valores coerentes a partir do ajuste destes espectros assumindo um contributo de alta frequência. Portanto, a resistividade total foi a única estimada, e obtida a partir do intercepto superior do arco a frequências intermediárias com o eixo real Z' . A frequências mais baixas, o arco que geralmente é atribuído a contribuição do eletrodo é praticamente inexistente nos espectros dos compósitos obtidos por moagem e via sintética. O início do que possa ser este arco é muito evidente na matriz GDC1M-900 e um pouco menos no compósito correspondente.

A Figura VII.6B mostra os espectros de impedância dos compósitos em ar a 600 °C. A estas temperaturas é comum ver somente o arco atribuído ao eletrodo. Neste caso, a resistividade total é o valor do intercepto de alta frequência do arco com o eixo Z' . Todas as amostras tiveram a mesma característica, incluindo a matriz cerâmica GDC1M-900. No entanto, por estar acima do ponto de fusão do NLC, todos os compósitos apresentam propriedades elétricas muito superiores à matriz porosa. Independentemente da rota de processamento, todos os compósitos apresentam resistividades muito próximas, situação diferente do que é observado nos espectros a temperaturas menores.

Gráficos do tipo Arrhenius da condutividade total das amostras preparadas por todas as rotas de processamento, dentro da faixa de temperatura de 200 a 600 °C, estão apresentados na Figura VII.7. Estes gráficos do logaritmo da condutividade versus o recíproco da temperatura absoluta ($1/T$) foram usados para estimar as energia de ativação (E_a) a temperaturas abaixo e acima do ponto de fusão do NLC. A dependência do tipo Arrhenius foi assumida como:

$$\sigma_j = \sigma_j^* \exp(-E_{a,j}/RT) \quad (\text{VII.1})$$

com σ_j^* um fator pré-exponencial e R a constante universal dos gases.

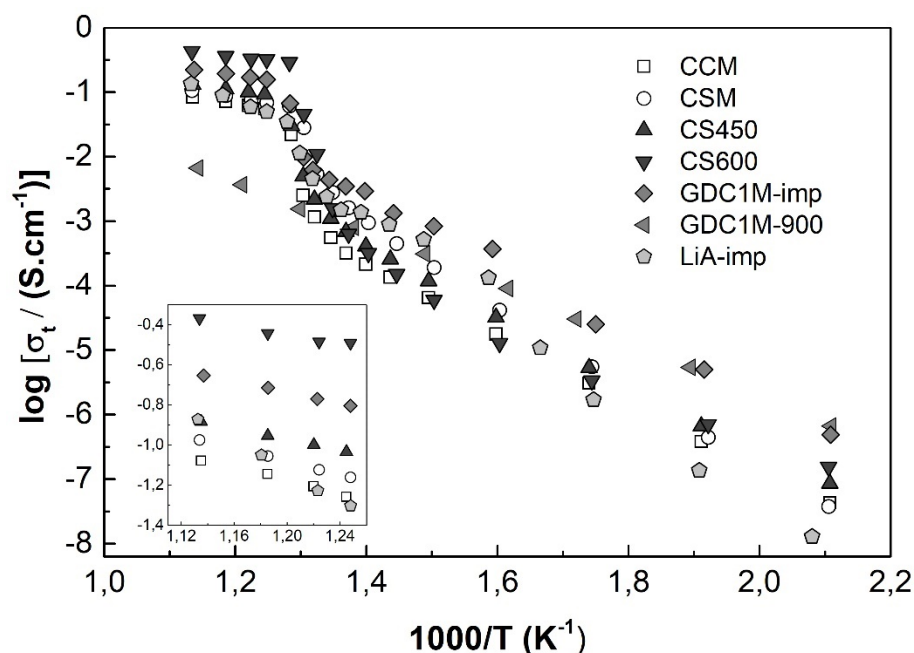


Figura VII.7. Gráficos do tipo Arrhenius da condutividade total (σ_t) dos compósitos GDC+NLC produzidos por rota mecânica (CCM e CSM) e por rota sintética (CS450 e CS600), todos sinterizados a 700 °C, e ainda por infiltração do NLC em uma matriz baseada em GDC, a 800 °C. Gráfico da amostra LiA-imp (infiltração de NLC a 800 °C em uma matriz baseada em LiAlO_2) também está apresentado.

Os gráficos apresentam descontinuidade de comportamentos, com dois domínios diferentes, um antes e outro após o aumento brusco da condutividade por volta de 500°C. Uma terceira região pode ser observada principalmente nos eletrólitos compósitos preparados por impregnação do NLC (GDC1M-imp e LiA-imp, entre $\approx 1,6$ e $1,3$ $1000/T$ K^{-1}). A temperaturas mais elevadas, a condutividade de todos os compósitos aproxima-se.

A mudança de declive corresponde a temperatura de fusão da mistura eutética de carbonatos. Abaixo desta temperatura a condutividade é basicamente dominada pelo transporte iônico na matriz. Acima de 500 °C a condutividade é controlada por espécies abundantes na fase fundida. De fato, a condutividade dos compósitos GDC1M-imp a baixas temperaturas é muito superior quando comparada a dos outros compósitos (Tabela VII.3). Isto deve-se a melhor percolação da fase cerâmica destes materiais. Nos compósitos preparados por via mecânica ou sintética a fase cerâmica tem um baixo nível de percolação. Já nos compósitos preparados por infiltração em uma matriz cerâmica, a fase cerâmica tem sua percolação consolidada antes mesmo da formação do compósito.

A Tabela VII.3 apresenta valores de condutividade total (σ_t) a baixa e a alta temperatura dos compósitos baseados em céria e NLC preparados por todas as rotas de processamento e as respectivas energia de ativação (E_a) abaixo e acima do ponto de fusão do NLC. Valores para o compósito $\text{LiAlO}_2 + \text{NLC}$ também são apresentados. O compósito

preparado pela rota convencional com o GDC comercial apresenta a menor condutividade, inclusive menor do que a condutividade do compósito preparado pela mesma rota, mas com GDC sintético. O compósito preparado por rota sintética calcinado a 600 °C apresenta a maior condutividade do conjunto de amostras, quase o dobro do compósito com segunda melhor condutividade, o GDC1M-imp. Este último apresenta maior condutividade a baixa temperatura, pelos motivos já citados.

Tabela VII.3. Valores de condutividade total (σ_t , S.cm⁻¹) e energia de ativação (E_a , kJ.mol⁻¹) dos compósitos abaixo e acima do ponto de fusão do NLC. Valores para a matriz cerâmica baseada em céria e do compósito LiA-imp também estão apresentados.

Amostra	$\sigma_t \times 10^4$ (600 °C)	E_a (500-600 °C)	$\sigma_t \times 10^6$ (250 °C)	E_a (200-300 °C)
CCM	0,84	31,3	0,38	96,6
CSM	1,06	31,5	0,44	115
CS450	1,31	26,1	0,66	93,3
CS600	4,29	21,5	0,71	70,9
GDC1M-imp	2,22	26,3	4,20	92,8
GDC1M-900	0,06	78,3	5,19	81,6
LiA-imp	1,34	75,1	0,14	122

Do conjunto de materiais testados, o GDC1M-imp revelou possuir a melhor combinação de comportamentos elétrico (segunda maior condutividade total) e mecânico (robustez típica dos materiais baseados em matrizes impregnadas), além de possuir uma das melhores microestruturas, sem porosidade aberta. Isto justificou a escolha deste material para alguns ensaios complementares envolvendo diferentes atmosferas.

A Figura VII.8A apresenta curvas típicas de condutividade total (σ_t) em função da pressão parcial de oxigênio (pO_2) obtidas em temperaturas entre 600 – 700 °C, para o GDC1M-imp. Em condições oxidantes a condutividade é essencialmente constante. Com a passagem para condições redutoras assiste-se a um aumento de condutividade em muito semelhante ao já apresentado para o GDC com e sem NLC como aditivo de sinterização.

Atendendo à coexistência de duas fases com contributo potencial para a condutividade total realizaram-se alguns ensaios adicionais usando a amostra do compósito LiA-imp (Figura VII.8B). Os resultados obtidos revelam uma condutividade essencialmente constante, com valores inferiores aos observados no compósito com GDC. Sabendo-se que o LiA é essencialmente um material isolante nas condições ensaiadas, parece poder-se concluir que o NLC fundido também não exhibe nenhuma dependência substancial da condutividade em relação à pressão parcial de oxigênio. Contudo, este comentário justifica algumas considerações adicionais e validação quantitativa.

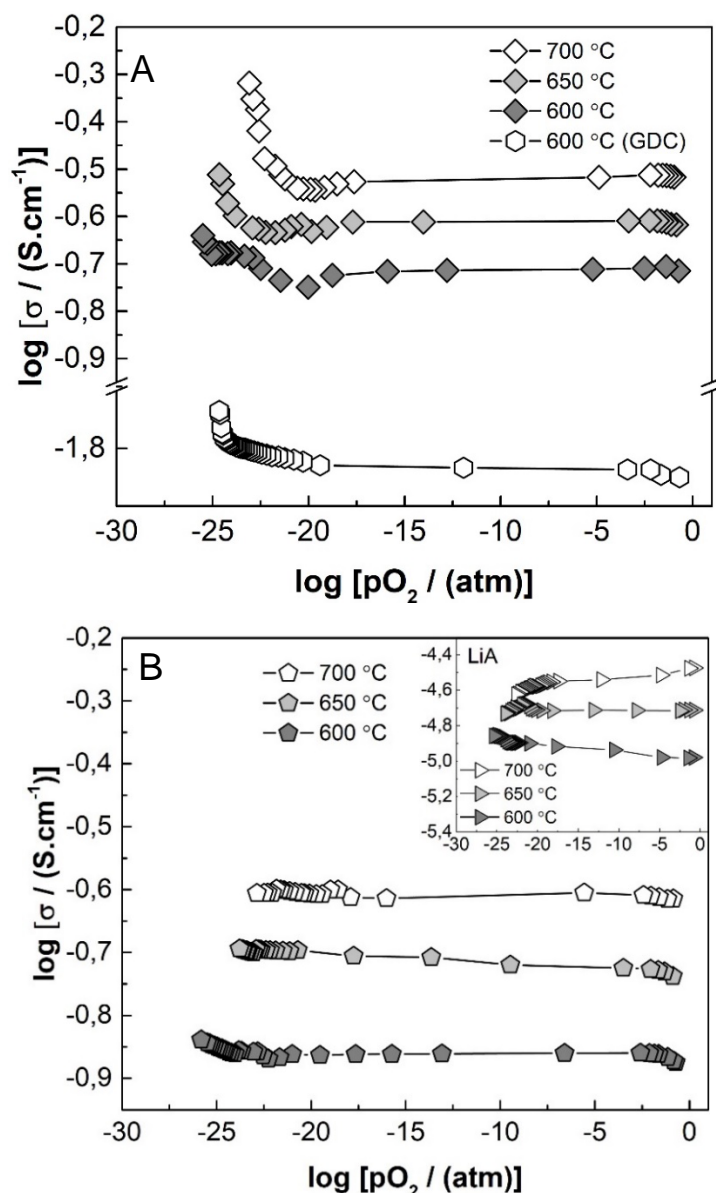


Figura VII.8. Condutividade (σ) versus pressão parcial de oxigênio ($p\text{O}_2$) para as amostras de compósitos baseados na infiltração de NLC a 800 °C em uma matriz porosa baseada em (A) GDC com NLC como aditivo de sinterização, sinterizada a 900 °C e (B) LiAlO_2 sinterizado a 1300 °C. A inserção indica a σ versus $p\text{O}_2$ da matriz precursora. Linhas são apenas guias para a visualização.

O NLC possui uma estabilidade necessariamente limitada na presença de atmosferas redutoras com base em hidrogênio. Nestas condições os carbonatos sofrem um processo de decomposição envolvendo a liberação de CO e formação adicional de H_2O . Isto significa que os valores de condutividade medidos ao longo de uma escala de tempo de somente algumas horas correspondem a uma condição não estacionária, possível, tendo em atenção a cinética lenta de decomposição dos carbonatos.

Na Tabela VII.4 apresenta-se um conjunto de valores de condutividade a 600 °C obtidos neste trabalho ou relatados na literatura, envolvendo o GDC, o LiA, o NLC, o GDC com NLC, e o LiA com NLC. A comparação dos valores de condutividade em ar mostra que

a condutividade do compósito com GDC se encontra entre os valores das condutividades das duas fases (uma ordem de grandeza acima do GDC e uma ordem de grandeza abaixo do NLC). Sendo também verdade que a condutividade do compósito com LiA se encontra entre os valores das duas fases isoladas, a diferença em relação ao LiA puro é de quase quatro ordens de grandeza. A semelhança entre as condutividades totais dos dois compósitos em ar indicia o papel fundamental do sal fundido.

Tabela VII.4. Valores de condutividade total (ar) e eletrônica (condições redutoras) para fases isoladas e compósitos a 600 °C.

Material	σ_t em ar (S.cm ⁻¹)	σ_e a $pO_2=10^{-25}$ atm (S.cm ⁻¹)	σ_e a $pO_2=10^{-30}$ atm (S.cm ⁻¹)	Ref
GDC	$1,73 \times 10^{-2}$	$4,28 \times 10^{-3}$	$7,62 \times 10^{-2}$	Este trabalho
NLC	2,06	-	-	(28)
LiA	$3,36 \times 10^{-5}$	-	-	(29)
GDC1M-imp	$2,22 \times 10^{-1}$	-	-	Este trabalho
LiA-imp	$1,34 \times 10^{-2}$	-	-	Este trabalho

Olhando agora para o comportamento em condições redutoras, enquanto o compósito com LiA revela uma condutividade quase inalterada (Figura VII.8B), o compósito com GDC revela indícios claros de aumento de condutividade (Figura VII.8A). A ausência de aumento de condutividade em condições redutoras no caso do compósito com LiA parece excluir o contributo da fase fundida para esta observação. Os valores listados na Tabela VII.4 explicam este efeito. Para $pO_2=10^{-25}$ atm, a condutividade eletrônica do GDC é já cerca de 25% do valor da condutividade iônica. Para $pO_2=10^{-30}$ atm a condutividade eletrônica atinge um valor perto de cinco vezes superior à condutividade iônica, sendo cerca de um terço da condutividade total do GDC1M-imp em ar. Este conjunto de valores torna claro que o aumento de condutividade do GDC1M-imp em condições redutoras se deve ao contributo eletrónico do GDC. Isto torna-se evidente por análise do comportamento do GDC puro, também apresentado na Figura VII.8A.

Estas observações permitem ainda algumas notas adicionais. Em condições redutoras, o compósito GDC1M-imp possui um comportamento claramente influenciado pela matriz cerâmica, indiciador de uma boa percolação desta fase. Não é visível nenhum efeito de bloqueio eletrônico por parte do sal fundido. Em resumo, o compósito possui uma condutividade iônica total superior ao cerâmico, fruto do contributo do NLC fundido, mas a condutividade eletrônica do compósito não se desvia substancialmente do observado com a matriz cerâmica isolada. A presença do sal favorece a condutividade iônica global mas não consegue evitar a condutividade eletrônica observada em cerâmicos baseados em céria.

3. Conclusões

A temperaturas típicas de operação das IT-SOFCs, os eletrólitos compósitos baseados em céria e misturas eutéticas de sais de metais alcalinos possuem uma condutividade iônica superior ao observado somente com o óxido denso. Este resultado é fruto do contributo substancial da fase fundida, com elevada condutividade iônica. Contudo, para materiais com uma percolação substancial da fase cerâmica é possível identificar o aparecimento de condutividade eletrônica em condições redutoras, na linha do verificado com o óxido puro. Estes resultados indicam que a grande vantagem dos compósitos relativamente ao óxido isolado se centram principalmente nos elevados valores de condutividade iônica total.

REFERÊNCIAS

1. Inaba H, Tagawa H. Ceria-based solid electrolytes. *Solid State Ionics*. 1996;83:1–16.
2. Kharton VV, Figueiredo FMHLR, Navarro L, Naumovich EN, Kovalevsky AV, Yaremchenko AA, Viskup AP, Carneiro A, Marques FMB, Frade JR. Ceria-based materials for solid oxide fuel cells. *J Mater Sci*. 2001;36(5):1105–17.
3. Van herle J, Horita T, Kawada T, Sakai N, Yokokawa H, Dokiya M. Low temperature fabrication of (Y,Gd,Sm)-doped ceria electrolyte. *Solid State Ionics*. 1996;86–88:1255–8.
4. Kharton VV, Marques FMB, Atkinson A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. *Solid State Ionics*. 2004;174:135–149.
5. Singhal SC, Kendall K. Introduction to SOFCs. In: Singhal SC, Kendall K, editors. *High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier; 2003. p. 1–22.
6. Skinner SJ, Kilner JA. Oxygen ion conductors. *Mater Today*. 2003;6(3):30–7.
7. Schober T. Composites of Ceramic high-temperature proton conductors with inorganic compounds. *Electrochem Solid-State Lett*. 2005;8:A199.
8. Huang J, Mao Z, Liu Z, Wang C. Performance of fuel cells with proton-conducting ceria-based composite electrolyte and nickel-based electrodes. *J Power Sources*. 2008;175:238–43.
9. Meng GY, Fu QX, Zha SW, Xia CR, Liu XQ, Peng DK. Novel intermediate temperature ceramic fuel cells with doped ceria-based composite electrolytes. *Solid State Ionics*. 2002;148(3–4):533–7.
10. Benamira M, Ringuedé A, Hildebrandt L, Lagergren C, Vannier RN, Cassir M. Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for SOFC applications: II - An electrochemical insight. *Int J Hydrogen Energy*. 2012;37:19371–9.
11. Lapa CM, Figueiredo FMHLR, Souza DPF, Song L, Zhu B, Marques FMB. Synthesis and characterization of composite electrolytes based on samaria-doped ceria and Na/Li carbonates. *Int J Hydrogen Energy*. 2010;35(7):2953–7.
12. Anderson M, Lin YS. Carbonate-ceramic dual-phase membrane for carbon dioxide separation. *J Memb Sci*. 2010;357:122–9.
13. Rondão AIB, Patrício SG, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Composite electrolytes

- for fuel cells: Long-term stability under variable atmosphere. *Int J Hydrogen Energy*. 2014;39(10):5460–9.
14. Patrício SG, Soares CMC, Santos CFN, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Ceria-based substrates for CO₂ separation membranes. *Solid State Ionics*. 2014;262:248–252.
 15. Näfe H. Electrochemical CO₂ Separation through an alkali-carbonate-based membrane. *ECS J Solid State Sci Technol*. 2014;3(3):N23–9.
 16. Li X, Xiao G, Huang K. Effective ionic conductivity of a novel intermediate-temperature mixed oxide-ion and carbonate-ion conductor. *J Electrochem Soc*. 2011;158(2).
 17. Carper WR, Wahlbeck PG, Griffiths TR. DFT Models of Molecular Species in Carbonate Molten Salts. *J Phys Chem B*. 2012;116:5559–5567.
 18. Cassir M, Malinowska B, Peelen W, Hemmes K, Wit JHW. Identification and electrochemical characterization of in situ produced and added reduced oxygen species in molten Li₂CO₃ + K₂CO₃. *J Electroanal Chem*. 1997;433(1–2):195–205.
 19. Rajesh S, Macedo DA, Nascimento RM, Souza GL, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. One-step synthesis of composite electrolytes of Eu-doped ceria and alkali metal carbonates. *Int J Hydrogen Energy*. 2013;38(36):16539–45.
 20. Benamira M, Ringuedé A, Albin V, Vannier RN, Hildebrandt L, Lagergren C, Cassir M. Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for solid oxide fuel cell applications: I. A thermal, structural and morphological insight. *J Power Sources*. 2011;196(13):5546–54.
 21. Ferreira ASV, Soares MC, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Intrinsic and extrinsic compositional effects in ceria/carbonate composite electrolytes for fuel cells. *Int J Hydrogen Energy*. 2011;36:3704–11.
 22. Amar IA, Petit CTG, Zhang L, Lan R, Skabara PJ, Tao S. Electrochemical synthesis of ammonia based on doped-ceria-carbonate composite electrolyte and perovskite cathode. *Solid State Ionics*. 2011;201:94–100.
 23. Zhu W, Xia C, Ding D, Shi X, Meng G. Electrical properties of ceria-carbonate composite electrolytes. *Mater Res Bull*. 2006;41:2057–2064.
 24. Di J, Chen M, Wang C, Zheng J, Fan L, Zhu B. Samarium doped ceria-(Li/Na)₂CO₃ composite electrolyte and its electrochemical properties in low temperature solid oxide fuel cell. *J Power Sources*. 2010;195(15):4695–9.

-
25. Zhang L, Li X, Wang S, Romito KG, Huang K. High conductivity mixed oxide-ion and carbonate-ion conductors supported by a prefabricated porous solid-oxide matrix. *Electrochem Commun.* 2011;13(6):554–7.
 26. Shannon RD. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* 1976;A32,:751–67.
 27. Kim SD, Hyun SH, Shin MY, Lim TH, Hong SA, Lim HC. Phase and microstructure stabilities of LiAlO_2 in molten Li/Na carbonate for molten carbonate fuel cells. *J Power Sources.* 2005;143(1–2):24–9.
 28. Kojima T, Miyazaki Y, Nomura K, Tanimoto K. Electrical conductivity of molten Li_2CO_3 - X_2CO_3 (X: Na, K, Rb, and Cs) and Na_2CO_3 - Z_2CO_3 (Z: K, Rb, and Cs). *J Electrochem Soc.* 2007;154(12):222–30.
 29. Rondão AIB, Martins NCT, Patrício SG, Marques FMB. Ionic transport in (nano)composites for fuel cells. *Int J Hydrogen Energy.* 2016;41(18):7666–75.

SEÇÃO VIII

AVALIAÇÃO DE COMPÓSITOS NiO- GDC COMO PRECURSORES DE CERMET

"In nature nothing exists alone"

Rachel Carson

SEÇÃO VIII

AVALIAÇÃO DE COMPÓSITOS NiO-GDC COMO PRECURSORES DE CERMET

1. Introdução

A pesquisa em materiais funcionais para células a combustível de óxido sólido (SOFC) e otimização microestrutural vem aumentando constantemente nas últimas três décadas (1–12), sendo importante para a futura comercialização de SOFCs como eficientes e ecológicos dispositivos de conversão de energia. Os eletrodos das células a combustível devem ter alta condutividade, estabilidade química e coeficiente de expansão térmica compatível em relação aos outros componentes da célula, porosidade (por volta 20 – 40%) para facilitar o transporte dos gases e também uma alta atividade eletrocatalítica para impulsionar a cinética das reações. No geral, estes aspectos são determinados pela composição e microestrutura do eletrodo. Esta última é principalmente estabelecida pela natureza dos pós de partida e a técnica de processamento (10,13–15). O desenvolvimento de novas rotas de síntese capazes de produzir pós que resultam em eletrodos com microestruturas otimizadas, e ferramentas para avaliar a eficácia das etapas de processamento é crucial para melhorar o desempenho do eletrodo para temperaturas operacionais cada vez mais baixas.

O desenho microestrutural dos cermets Ni/céria dopada com gadolínio (Ni/GDC) ou Ni/zircônia estabilizada com ítria (Ni/YSZ) é um dos aspectos mais estudados para aumentar o desempenho das SOFCs suportadas no anodo. Pós nanocompósitos obtidos por uma rota química ou processos mecânicos e condições ajustadas de queima do eletrodo são vias exploradas para otimizar as técnicas de processamento (16–18). De um ponto de vista microestrutural o aumento de desempenho de cermets baseados em Ni está relacionado com o aumento da extensão dos contornos de tripla fase (CTF), onde o eletrólito, eletrodo e a fase gasosa estão em contato mútuo (19–22). Esforços para melhorar o desempenho eletroquímico dos cermets de Ni-GDC inclui a síntese de pós nanocompósitos com distribuição química uniforme e partículas muito pequenas de ambas as fases (16,23).

A síntese em uma etapa (*one step*) de pós nanocompósitos de NiO-GDC forneceu cermets de Ni-GDC promissores (24,25). Já que as propriedades finais dos anodos dependem fortemente do compósito precursor, é de grande interesse investigar as microestruturas destes compósitos antes da redução do NiO.

O desempenho eletroquímico dos compósitos baseados em condutor de íon óxido (ex. YSZ) e incluindo uma fase dispersa bloqueadora de íon (ex. alumina) foi vastamente investigado por espectroscopia de impedância (26–28). Esta técnica foi consistentemente

capaz de destacar a correlação entre a microestrutura e as propriedades elétricas. No entanto, até o nosso conhecimento não houve nenhuma tentativa de inspecionar os compósitos de NiO-GDC em uma maneira similar. Portanto, no presente trabalho as propriedades elétricas dos compósitos NiO-GDC preparados seguindo rotas distintas foram estudada com atenção a percolação do caminho eletrônico. O procedimento experimental foi oportunamente apresentado recordando-se aqui somente que para designar os pós compósitos NiO-GDC preparados pela rota química (aqui chamada *one step* (24)) se usará a designação OS (*one step*) enquanto para os misturados mecanicamente se usa a sigla MM.

2. Resultados e discussão

2.1. Caracterização estrutural e microestrutural

Os padrões de DRX dos compósitos NiO-GDC OS (obtidos por síntese *one step* e calcinados a 700 °C por 0,5 h), o respectivo ajuste Rietveld e a micrografia de TEM dos pós estão apresentados na Figura VIII.1. O padrão de DRX do pó compósito MM (obtidos por mistura mecânica) também é mostrado na Figura VIII.1. Ambos os padrões de DRX (Figura VIII.1A) podem ser indexados aos grupos espaciais cúbicos do GDC (grupo espacial Fm-3m, 28795-ICSD *Inorganic Crystal Structure Database*) e NiO (Fm-3m, ICSD-24014) e não apresentaram fases secundárias. Os teores de fase de GDC e NiO foram em torno de 49 e 51% em peso, respectivamente, em ambos os compósitos, indicando um bom controle do método de síntese. Os parâmetros de rede foram 4,179 (NiO) e 5,418 (GDC) Å, 4,178 (NiO) e 5,415 (GDC) Å para os compósitos MM e OS, respectivamente. Estes valores estão próximos e em boa concordância com os dados da literatura em ambas as fases (29,30).

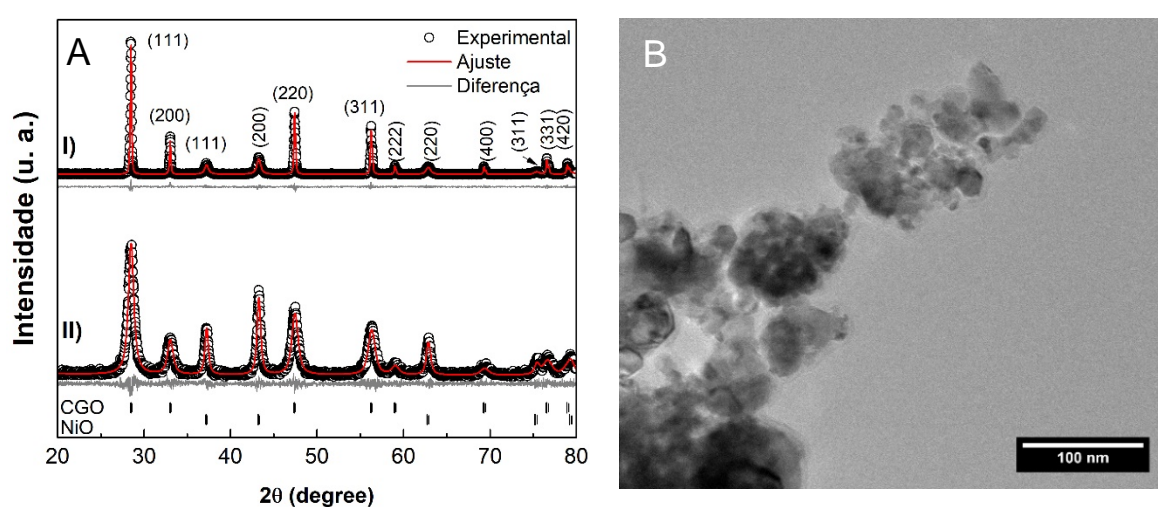


Figura VIII.1. (A) Padrões de DRX e o respectivo ajuste por refinamento dos compósitos MM (I) e OS (II). (B) Micrografia obtida por TEM das partículas do compósito OS.

Os tamanhos dos cristalitos foram 28,0 e 25,0 nm (NiO) e 108,7 e 16,0 nm (GDC) para os pós MM e OS, respectivamente. As características dos pós compósitos obtidos por meio sintético neste trabalho foram similares às aquelas relatadas anteriormente na literatura. Trabalhos realizados em circunstâncias distintas apresentaram valores de tamanho de cristalitos próximos aos obtidos neste trabalho variando entre 10-18 (GDC) e 20-26 (NiO) nm (24,25,31,32), confirmando a confiabilidade do método de síntese. A Figura VIII.1B apresenta o TEM das partículas do compósito OS. As fases deste compósito são indiscerníveis, porém o tamanho médio de partículas abaixo dos 50 nm pode ser facilmente estimado.

As imagens de SEM dos compósitos NiO-GDC OS e MM obtidas com o detector de elétrons retroespalhados estão mostradas na Figura VIII.2A e VIII.2B, respectivamente. As fases cinza-claro e escuro correspondem ao GDC e ao NiO, respectivamente. A partir da microestrutura dos compósitos sinterizados pode-se observar que os compósitos OS exibem uma dispersão mais homogênea de grãos de NiO e GDC (com os grãos de NiO levemente maiores do que os grãos do GDC). Os grãos de NiO nos compósitos MM são mais grosseiros, o que sugere uma má percolação da fase NiO. Quando reduzidos a cermets, a porosidade destes compósitos processados convencionalmente pode chegar a aproximadamente 25%, o que é positivo com respeito a eventuais limitações por transferência de massa em fase gasosa. Contudo, a possível perda parcial da percolação das fases condutoras com a redução dos compósitos é uma questão conhecida e já analisada (33). Pelo contrário, a homogeneidade microestrutural com respeito a ambas as fases da amostra OS deverá favorecer a percolação do Ni metálico no cermet, atendendo à multiplicidade de ligações no espaço.

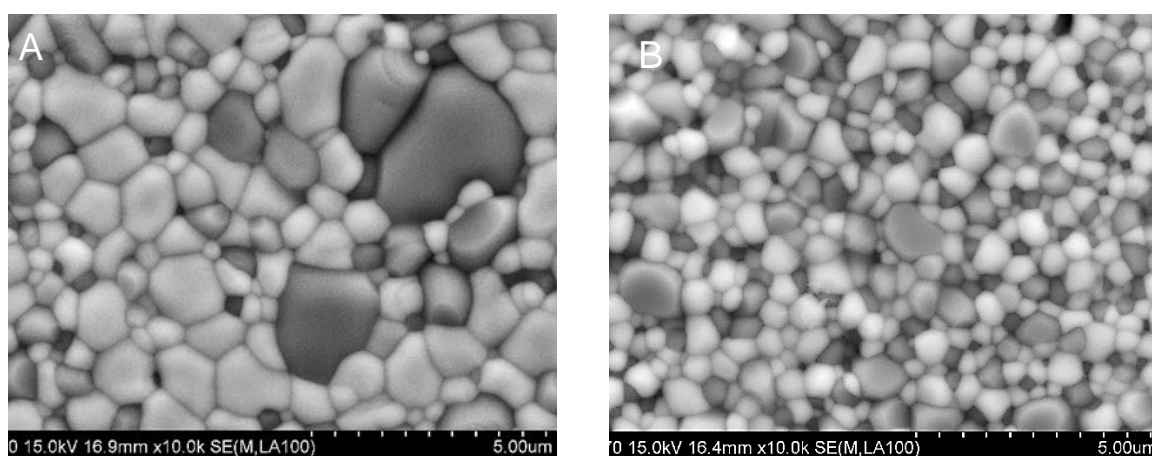


Figura VIII.2. Microestruturas por elétrons retroespalhados dos compósitos NiO-GDC a) MM e b) OS.

2.2. Propriedades elétricas

A Figura VIII.3 mostra espectros de impedância típicos obtidos em ar a 200 °C dos compósitos de NiO-GDC sinterizados a 1400 °C, normalizados em relação às dimensões da amostra, sendo Z' e Z'' as partes reais e imaginária da impedância, respectivamente. Os espectros dos compósitos consistem em um ou dois arcos nas faixas de frequência e temperatura estudadas. Estes arcos serão identificados como arcos FA (frequências altas) e FI (frequência intermediária).

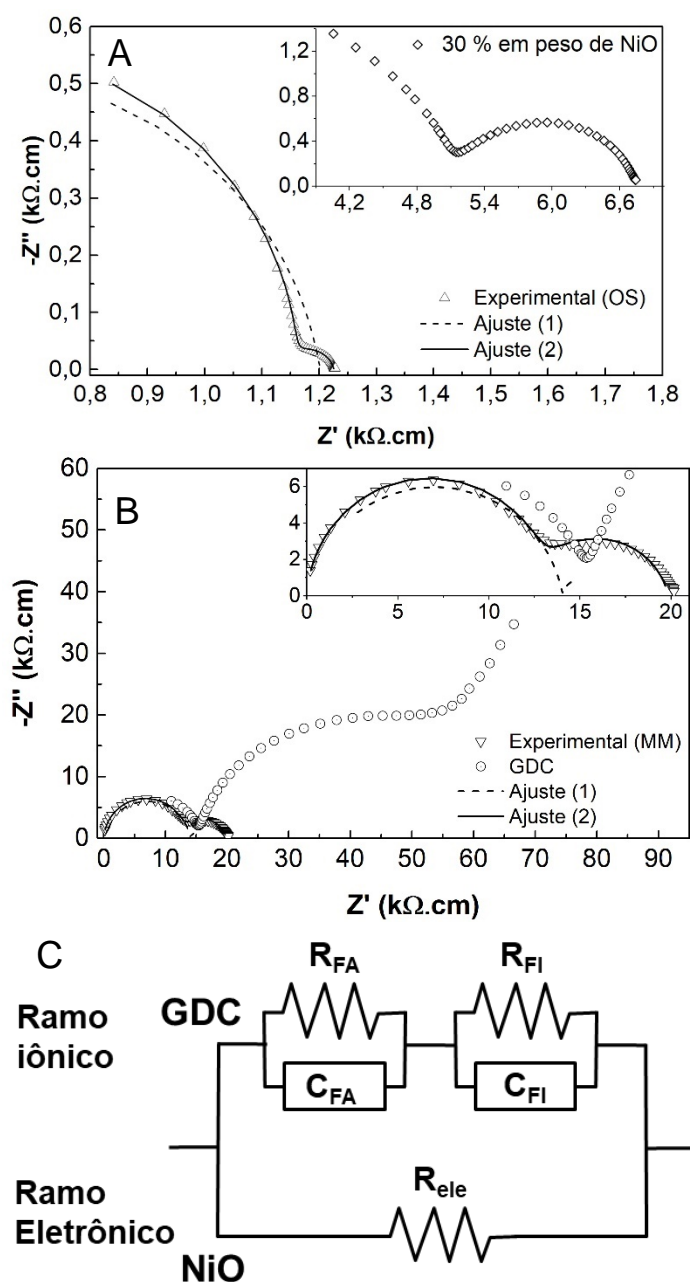


Figura VIII.3. Espectro de impedância a 200 °C dos compósitos a) OS e b) MM com 50 % em massa de NiO sinterizados a 1400 °C. A inserção em a) apresenta o espectro para um compósito com 30 % em massa de NiO e em b) inclui o espectro do GDC sinterizado a 1500 °C. Em c) o circuito equivalente básico usado para descrever os compósitos.

O compósito MM com 50% em peso de NiO exibe uma impedância total muito superior àquela observada para o compósito correspondente OS (Figura VIII.3A versus VIII.3B). Uma vez que esses materiais têm a mesma composição química e aproximado teor de fase, a diferença na magnitude da impedância total e mesmo nas magnitudes dos arcos FI e FA deve estar relacionada com as características microestruturais específicas de cada amostra, nomeadamente a percolação de fases.

Nesses compósitos ambas as fases devem oferecer caminhos paralelos para o transporte de carga intrínseco de cada fase, com o GDC fornecendo um caminho iônico e o NiO (um semiconductor do tipo p) fornecendo um caminho eletrônico. Portanto, as propriedades elétricas desses compósitos correspondem a uma mistura de transporte iônico e eletrônico, com o transporte eletrônico através do NiO influenciando de maneira significativa a resposta elétrica global. Isto representa uma situação consideravelmente mais complexa do que a de um eletrólito policristalino monofásico. Portanto, os espectros de impedância não podem ser interpretados como se fossem constituídos por contribuições simples de contorno de grão e grão. Isso explica a adoção das designações FA e FI para os arcos de impedância.

A Figura VIII.3C inclui um esquema do circuito equivalente que leva em consideração o fato de que os transportadores de carga em ambas as fases serem distintos e seguirem caminhos paralelos diferentes. O ramo superior consiste em uma associação série padrão de dois circuitos RC paralelos (Resistência R, capacitância C) para explicar as características elétricas e microestruturais do eletrólito sólido, enquanto o ramo inferior descreve o transporte eletrônico (resistência eletrônica) através da fase semicondutora, sendo desprezados efeitos capacitivos.

Considerar as duas fases do compósito como vias paralelas de condução é essencial para analisar a impedância destes materiais, mas esta situação ainda é uma solução simplificada, negligenciando o papel obstrutivo do NiO em relação ao transporte iônico. Trabalhos anteriores neste tópico mostraram convincentemente que na presença de fases dispersas bloqueadoras de íons, porções significativas do condutor iônico ficam inertes em relação ao transporte iônico, situação mais significativa a baixas temperaturas. Esta realidade pode ser levada em consideração com a incorporação de novos elementos no modelo de circuito equivalente (uma capacitância e uma resistência), para descrever o efeito bloqueador. A impedância do arco FI é usualmente mais afetada. Pelo contrário, o impacto nos arcos FA é menor (27,28,34).

O modelo aqui adotado para levar em conta a existência de ramos paralelos (Figura VIII.3C) pode ser facilmente estendido com a consideração adicional do arco do eletrodo. O tratamento dessa situação mostra facilmente que na presença de um transporte eletrônico no

ramo correspondente, os arcos FA e FI (derivativos do “grão” e “contorno de grão”, respectivamente) de um eletrólito sólido devem ainda aparecer mas com suas magnitudes relativa e absoluta desigualmente “encolhidas” (35). O “encolhimento” relativo de cada arco deve diminuir com o aumento da frequência de relaxação, sendo mínimo para os arcos FA e máximo para o arco do eletrodo. Esta tendência é observada na Figura VIII.3A. A magnitude relativa do arco FI com respeito ao arco FA para o compósito com 50% em peso de NiO é muito menor do que aquele com 30% em peso de NiO (inserção). Além disso, o arco do eletrodo (visível na Figura VIII.3B para o GDC puro) desaparece com o NiO. A falta destes arcos nos espectros dos compósitos OS e MM (Figura VIII.3) e as magnitudes relativas dos arcos variáveis com a concentração de NiO (Figura VIII.3A) evidenciam de forma consistente a presença de um caminho de condução eletrônica paralelo.

A Figura VIII.4 mostra as tendências antes referidas recorrendo a espectros de impedância esquemáticos obtidos para níveis extremos de percolação de partículas de NiO dentro do compósito NiO-GDC. As características de bloqueio iônico da fase dispersa (NiO) devem originar arcos de impedância FA e FI com maior magnitude do que aqueles observados para o GDC puro (Figura VIII.4A) (28,36). Por outro lado, a existência de um caminho eletrônico paralelo deve originar uma diminuição de todos os arcos em relação ao GDC puro. Este efeito diminui com o aumento da frequência de relaxação (Figura VIII.4B)) (35).

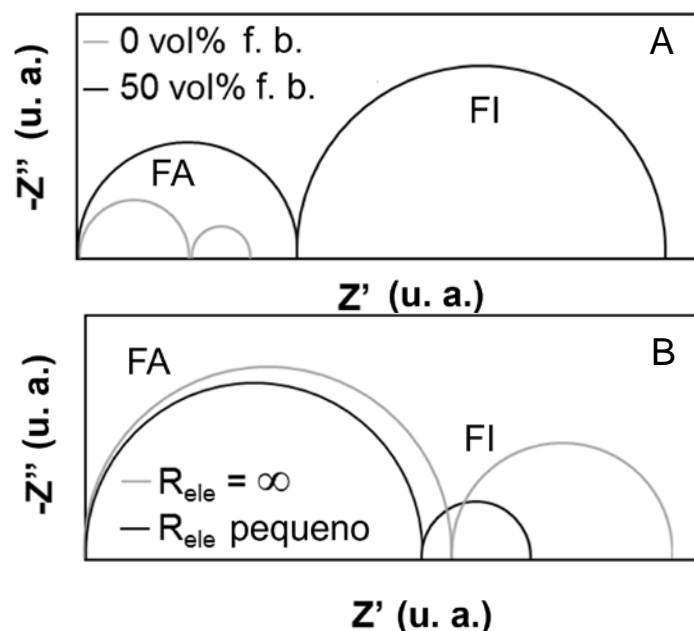


Figura VIII.4. Esquemas incluindo espectros de impedâncias a baixa temperatura dos efeitos previstos para eletrólitos sólidos quando o NiO atua predominantemente (A) como fase bloqueadora de condução iônica ou (B) como uma fase percolada fornecendo um caminho fácil para condução eletrônica. As linhas cinzas representam o eletrólito sólido isolado quando os arcos em alta frequência (FA) e frequência intermediária (FI) correspondem ao tradicional grão e contorno de grão. f.b. – fase bloqueadora. As tendências foram adaptadas de (26–28).

Comparações entre os espectros dos compósitos OS e MM com os resultados de impedâncias para o GDC puro (Figura VIII.3B) mostra que no caso dos compósitos OS todos os arcos diminuíram em magnitude, com ênfase para o arco de frequências intermediárias (FI). Para o compósito MM, somente o arco FI apresentou uma pequena diminuição com respeito ao GDC puro. Nos compósitos OS o efeito que prevalece parece ser o de um caminho fácil de condutividade eletrônica. No caso dos compósitos MM, o resultado sugere uma mistura de efeitos opostos: o papel de bloqueador de íons dos grãos dispersos de NiO e a presença de um caminho eletrônico pouco percolado.

A partir da condutividade elétrica total (σ_{total}) curvas tipo Arrhenius foram plotadas com $\ln\sigma T$ em função de $1000/T$ e as energias de ativação correspondentes (E_a) foram calculadas usando uma dependência do tipo Arrhenius ($\sigma T = \sigma^0 \cdot \exp(-E_a/RT)$, com σ^0 como um termo pré-exponencial e R a constante dos gases). Os gráficos Arrhenius estão apresentados na Figura VIII.5 e os dados derivados das curvas dos compósitos OS e MM sinterizados a 1400 °C estão descritos na Tabela VIII.1. As linhas correspondentes às condutividades totais dos compósitos OS e MM (símbolos abertos com linhas tracejadas) apresentam um comportamento de transição a 250 °C ($1000/T \approx 1.9 \text{ K}^{-1}$), destacando o papel do GDC na condutividade total com o aumento da temperatura. Isso também explica a mudança mais acentuada na inclinação da curva referente ao compósito MM, com uma menor condutividade total. Na realidade a condutividade do GDC a temperaturas mais elevadas excede a condutividade do compósito MM, e isto é uma clara indicação da má percolação da fase de NiO.

A faixa de valores de energia de ativação e de condutividade das amostras de NiO encontrados na literatura é muito extensa, resultado do papel de impurezas dissolvidas (efeitos intrínsecos vs extrínsecos), também das condições de oxidação das amostras, além das características dos contornos de grão (37,38). Independentemente dessas características, os valores de energia de ativação da Tabela VIII.1 podem ser usados como “impressão digital” do mecanismo de condução dominante nos compósitos. Os valores de energia de ativação estão em uma faixa onde são menores do que aqueles medidos para o GDC puro e mais próximos dos valores reportados para NiO (por exemplo, (37)), confirmando que a condutividade total nos compósitos OS e MM é significativamente influenciada pelo NiO (principalmente no OS e a temperaturas mais baixas).

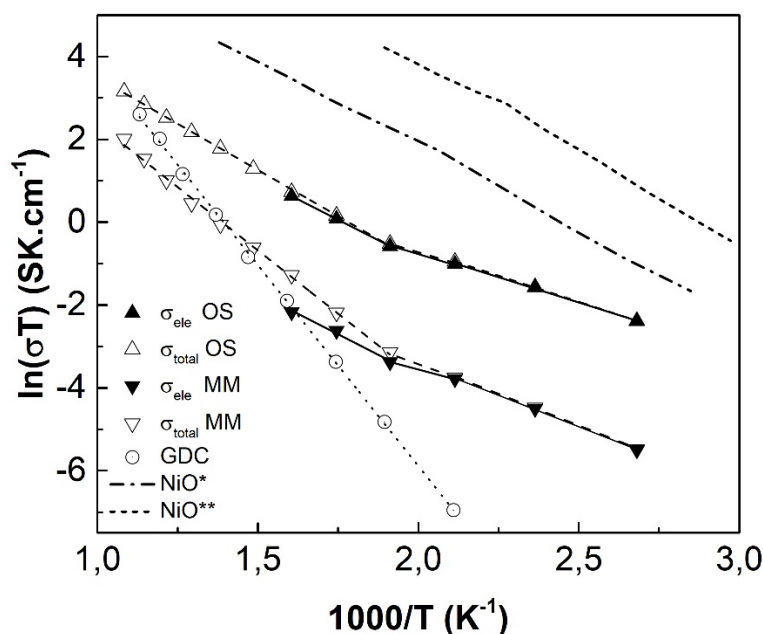


Figura VIII.5. Curvas tipo Arrhenius da condutividade total (σ_{total}) e condutividade eletrônica (σ_{ele}) dos compósitos OS e MM sinterizados a 1400 °C e do GDC sinterizado a 1500 °C. As curvas do NiO são apresentadas para comparação (*NiO litiado obtido a partir de $NiC_2O_4 + Li_2CO_3$ e **NiO obtido a partir do $Ni(NO_3)_2$ (37))

Tabela VIII.1. Valores de energia de ativação e condutividade total e eletrônica dos compósitos NiO-GDC.

Amostra	Condições de sinterização	Tipo de condutividade	Temp. (°C)	Ea (eV)	Condutividade $\times 10^3$ (S.cm ⁻¹)
MM	ar, 1400 °C 4 h	Total	100-200	0,27	0,45 (350 °C)
			250-600	0,52	5,3 (600 °C)
		Eletrônica	100-200	0,26	0,18 (350 °C)
			250-350	0,34	
OS	ar, 1400 °C 4 h	Total	100-200	0,21	3,3 (350 °C)
			250-600	0,38	20 (600 °C)
		Eletrônica	100-200	0,21	3,0 (350 °C)
			250-350	0,34	
NiO* (37)	N ₂ +H ₂ , 1250 °C, 15 h	Eletrônica	80-450	0,35	54 (350 °C)
NiO** (37)	O ₂ , 1200 °C 16 h	Eletrônica	60-170	0,41	128 (250 °C)
			180-250	0,32	
NiO (31)	ar, 1500 °C 4 h	Eletrônica	300-450	0,81	0,26 (350 °C)
			500-650	0,49	4,8 (600 °C)
GDC	ar, 1500 °C 4 h	Total	200-600	0,84	15 (600 °C)

*NiO litiado obtido a partir de $NiC_2O_4 + Li_2CO_3$ e **NiO obtido a partir do $Ni(NO_3)_2$

Na tentativa de quantificar a condição relativa do NiO nos compósitos, a resistência eletrônica paralela (R_{ele}) introduzida no modelo de circuito equivalente (Figura VIII.3C) foi estimada a partir dos espectros de impedância. Ajustes usando este circuito requerem um conjunto de suposições delimitadoras dos parâmetros ajustáveis. Na primeira tentativa, os valores referentes aos parâmetros do GDC (o ramo iônico, como eletrólito monofásico) foram fixados no ajuste. Isso significa que os parâmetros do circuito do grão (R_g , C_g , N_g) e contorno de grão (R_{cg} , C_{cg} , N_{cg}) (com N descrevendo a depressão do arco) foram retidos,

permanecendo apenas R_{ele} como parâmetro ajustável. Os resultados dos ajustes são representados pelas linhas tracejadas (Ajuste (1)) na Figura VIII.3A e VIII.3B. Como observado, a qualidade do ajuste não foi satisfatória para ambos os compósitos.

Com os parâmetros R_g e R_{cg} ainda fixos, os parâmetros C_g , C_{cg} , N_g e N_{cg} foram considerados livres e incluídos no ajuste juntamente com R_{ele} . O resultado foi um ajuste consideravelmente melhor, representado nas linhas sólidas (Ajuste (2)), preservando ainda as ordens relativas de grandeza dos principais parâmetros envolvidos. Independentemente de todas as limitações, os valores de R_{ele} obtidos a 200 ° C de ambas as formas mudaram apenas entre 1206 e 1247 Ω para o compósito OS, e entre 18922 e 20793 Ω para o compósito MM, para os Ajustes (1) e (2), respectivamente. Outras tentativas consideradas também tiveram impacto quase irrelevante em termos dos valores R_{ele} . Esta é uma consequência do relevante papel do ramo eletrônico na resistência global dos compósitos, independentemente do procedimento de ajuste.

A Figura VIII.5 mostra as curvas Arrhenius para a condutividade eletrônica estimada a partir do modelo descrito (símbolos preenchidos e linhas sólidas). As energias de ativação estimadas são apresentadas na Tabela VIII.1, bem como a condutividade a diversas temperaturas. Outros valores obtidos a partir da literatura são apresentados para comparação. Em temperaturas mais baixas (100-200 °C), as curvas são semelhantes às da condutividade total, com praticamente a mesma energia de ativação. Em temperaturas mais altas, a condutividade eletrônica nos compósitos MM se desvia mais da condutividade total do que a observada para os compósitos OS, situação que mostra novamente uma percolação distinta do NiO em ambos os materiais. Tomando-se agora valores absolutos em consideração, a condutividade total do compósito OS sinterizado a 1400 °C atingiu $\approx 0,02$ S.cm⁻¹ a 600 °C, o que é 20 vezes maior do que o anteriormente relatado para amostras de NiO-GDC com 60 mol% de NiO (30).

O NiO puro é reportadamente um semicondutor do tipo-p e a dependência da condutividade em relação à pressão parcial de oxigênio ($\log \sigma$ vs $\log pO_2$) segue a potência de 1/6 na faixa de temperatura de 700 – 1300 °C (39,40). Pelo contrário, a 700 °C, o GDC é conhecido como um eletrólito sólido com condutividade constante sob condições oxidantes. Considerando estas características distintas e para confirmar as tendências previamente discutidas, a dependência da condutividade total normalizada em relação à condutividade em ar (σ_t/σ_{ar}) dos compósitos OS e MM, relativamente a pO_2 , foi também estudada (a 700 °C, entre 0,21 atm e aproximadamente 10⁻⁴ atm, ver Figura VIII.6A). A temperatura escolhida levou em consideração a dificuldade do equilíbrio entre NiO e a atividade de oxigênio em volta a temperaturas abaixo de 700 °C (39,40).

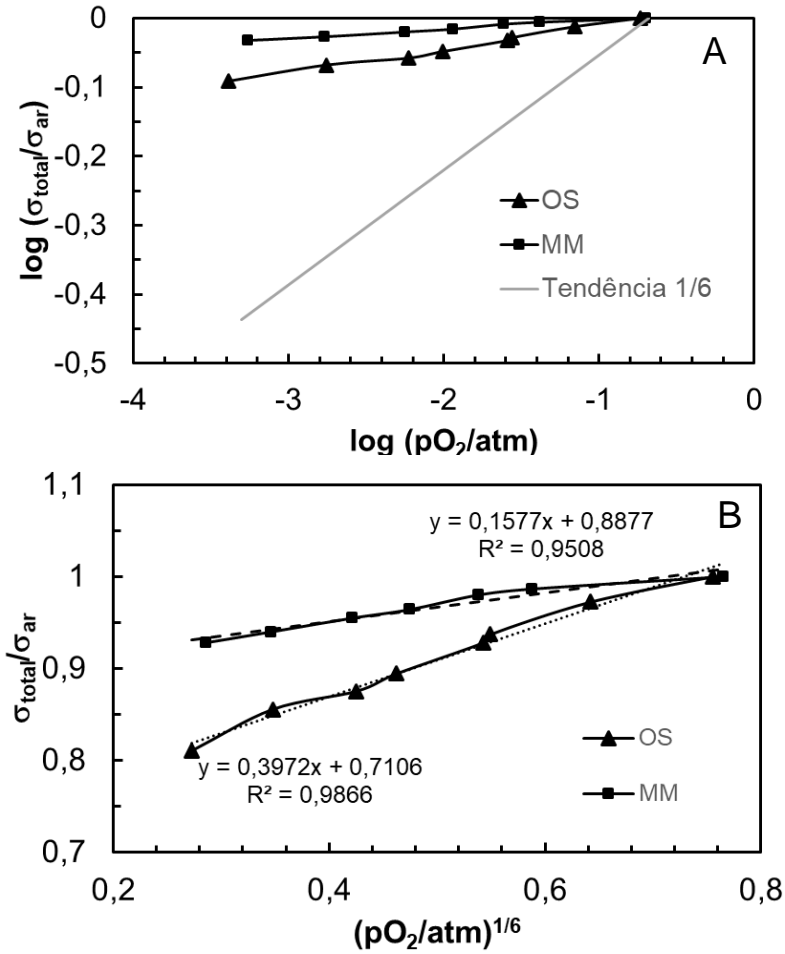


Figura VIII.6. Dependência da condutividade normalizada dos compósitos OS e MM na pressão parcial de oxigênio (A) dados e declive teórico para o NiO puro, (B) gráfico para extrair a razão entre condutividade parcial do GDC e NiO em cada compósito.

A primeira conclusão a partir dos dados mostrados na Figura VIII.6A é que nenhum dos compósitos obedece a mencionada dependência de 1/6 em relação a pO_2 . A razão é óbvia. A esta temperatura o GDC tem um papel relevante na condutividade total, como já mencionado na discussão dos dados da Figura VIII.5. No entanto, os resultados do compósito OS seguem uma tendência com um declive relativamente maior, próximo da potência de 1/6. Isto é coerente com a suposição de uma melhor percolação de NiO na amostra OS, fornecendo condutividade parcial relativamente mais alta.

A deconvolução da condutividade total do compósito em duas contribuições, uma do GDC, independente de pO_2 (σ_{GDC}), e uma do NiO, obedecendo a dependência $pO_2^{1/6}$ ($\sigma_{\text{NiO}} = \sigma_{\text{NiO}}^* \cdot pO_2^{1/6}$, com $\sigma_{\text{NiO}}^* = \sigma_{\text{NiO}}$ para $pO_2 = 1 \text{ atm}$) pode ser expressa como

$$\sigma_t = \sigma_{\text{GDC}} + \sigma_{\text{NiO}}^* \cdot pO_2^{1/6} \quad (\text{VIII.1})$$

ou

$$\sigma_t/\sigma_{\text{ar}} = \sigma_{\text{GDC}}/\sigma_{\text{ar}} + (\sigma_{\text{NiO}}^*/\sigma_{\text{ar}}) \cdot pO_2^{1/6} \quad (\text{VIII.2})$$

Este tipo de dependência também pode ser visto na Figura VIII.6B. As razões entre as condutividades parciais do GDC e do NiO ($\sigma_{\text{GDC}}/\sigma_{\text{NiO}}^*$) podem ser obtidas para cada compósito a partir das razões dos interceptos versus os declives das tendências lineares definidas na Equação VIII.2 (Figura VIII.6B). Esta razão para o compósito OS é de somente 1,8, enquanto para o compósito MM esse valor é de 5,6. Independentemente dos coeficientes de correlação modestos, o resultado é totalmente consistente com os argumentos prévios.

3. Comentários finais

Justificam-se alguns comentários adicionais sobre as limitações e vantagens de todas estas informações. Primeiramente, as medidas de espectroscopia de impedância feitas em ar a baixa temperatura são de fato incapazes de revelar conclusivamente a característica exata dos compósitos NiO-GDC. No entanto, considerando o conhecimento já estabelecido nos óxidos condutores iônicos com caminhos de condução eletrônica ou com fases dispersas bloqueadoras de íons, por comparação dos espectros de impedância dos compósitos com o GDC puro é possível extrair pistas importantes que possibilitam estimar as características microestruturais destes compósitos. O monitoramento desta situação através de uma maior faixa de temperatura oferece ainda mais confiança na consistência dessas pistas. Isto inclui a análise da condutividade apresentada e energias de ativação.

Estendendo essa caracterização para pressões parciais de oxigênio distintas, aumenta ainda mais a robustez das análises preliminares, considerando que o GDC e o NiO apresentam características distintas. Obviamente, quanto maior o investimento em experimentos mais complexos, menor é a vantagem com respeito à simples redução destes compósitos para analisar diretamente o cermet correspondente. A espectroscopia de impedância em ar a temperaturas moderadas envolve células de medição com modesto aparato experimental e investimento. Como tal, o interesse no procedimento sugerido parece totalmente justificado.

4. Conclusões

Pós de NiO-GDC quimicamente sintetizados pela rota “one step” produziram compósitos com grãos submicrométricos com uma microestrutura uniforme em termos de distribuição de fases. Como resultado de uma boa conectividade tridimensional, as propriedades elétricas desses materiais foram claramente influenciadas pelo transporte eletrônico através de NiO (composto oxidado), excedendo os valores de condutividade frequentemente relatados para materiais similares produzidos por rotas cerâmicas convencionais.

A espectroscopia de impedância pode ser usada para obter informações consideráveis sobre as características microestruturais dos compósitos NiO-GDC como precursores dos cermets Ni-GDC, uma vez que a impedância dos compostos e a magnitude dos arcos de impedância a baixa temperatura fornecem informações relevantes sobre a percolação do NiO no material. Este procedimento pode ser usado para rastrear microestruturas ideais e características dos precursores de cermets.

REFERÊNCIAS

1. Feduska W, Isenberg AO. High-temperature solid oxide fuel cell - technical status. *J Power Sources*. 1983;10(1):89–102.
2. Kleitz M, Petitbon F. Optimized SOFC electrode microstructure. *Solid State Ionics*. 1996;92(1–2):65–74.
3. Oishi N, Yoo Y. Low polarization resistance of Ni–Cu–Ce oxide anode synthesized by coprecipitation with tetramethylammonium carbonate for intermediate temperature SOFC. *Mater Lett*. 2010;64(7):876–8.
4. Ryan EM, Xu W, Sun X, Khaleel MA. A damage model for degradation in the electrodes of solid oxide fuel cells: modeling the effects of sulfur and antimony in the anode. *J Power Sources*. 2012;210:233–42.
5. Steele BCH. Materials technology in fuel cell development. *Mater Des*. 1990;11(1):4–10.
6. Kawada T, Sakai N, Yokokawa H, Dokiya M, Anzai I. Reaction between solid oxide fuel-cell materials. *Solid State Ionics*. 1992;50(3–4):189–96.
7. Dollard WJ. Solid oxide fuel cell developments at Westinghouse. *J Power Sources*. 1992;37(1–2):133–9.
8. Hsiao YC, Selman JR. The degradation of SOFC electrodes. *Solid State Ionics*. 1997;98(1–2):33–8.
9. Mogensen M, Jensen KV, Jørgensen MJ, Primdahl S. Progress in understanding SOFC electrodes. *Solid State Ionics*. 2002;150(1–2):123–9.
10. Jiang SP, Chan SH. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells. *J Mater Sci*. 2004;39(14):4405–39.
11. Cheng J, Deng L, Zhang B, Shi P, Meng G. Properties and microstructure of NiO/SDC materials for SOFC anode applications. *Rare Met*. 2007;26(2):110–7.
12. da Paz Fiuza R, Aurélio da Silva M, Boaventura JS. Development of Fe–Ni/YSZ–GDC electrocatalysts for application as SOFC anodes: XRD and TPR characterization and evaluation in the ethanol steam reforming reaction. *Int J Hydrogen Energy*. 2010;35(20):11216–28.
13. Minh NQ. Ceramic Fuel Cells. *J Am Ceram Soc*. 1993;76(3):563–88.

14. Sun C, Stimming U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. *J Power Sources*. 2007;171(2):247–60.
15. Atkinson A, Barnett S, Gorte RJ, Irvine JTS, McEvoy AJ, Mogensen MB, Singhal S, Vohs J. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. *Nat Mater*. 2004;3(1):17–27.
16. Fukui T, Murata K, Ohara S, Abe H, Naito M, Nogi K. Morphology control of Ni–YSZ cermet anode for lower temperature operation of SOFCs. *J Power Sources*. 2004;125(1):17–21.
17. Rösch B, Tu H, Störmer AO, Müller AC, Stimming U. Electrochemical characterization of Ni-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} for SOFC anodes. *Solid State Ionics*. 2004;175(1–4):113–7.
18. Cho HJ, Choi GM. Effect of milling methods on performance of Ni–Y₂O₃-stabilized ZrO₂ anode for solid oxide fuel cell. *J Power Sources*. 2008;176(1):96–101.
19. Gorte RJ, Vohs JM. Nanostructured anodes for solid oxide fuel cells. *Curr Opin Colloid Interface Sci*. 2009;14(4):236–44.
20. Ding C, Lin H, Sato K, Kawada T, Mizusaki J, Hashida T. Improvement of electrochemical performance of anode-supported SOFCs by NiO-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} nanocomposite powders. *Solid State Ionics*. 2010;181(25–26):1238–43.
21. Ding C, Hashida T. Synthesis and evaluation of NiO–Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} nanocomposite powders for low-temperature solid oxide fuel cells. *Int J Hydrogen Energy*. 2011;36(9):5567–73.
22. Holzer L, Münch B, Iwanschitz B, Cantoni M, Hocker T, Graule T. Quantitative relationships between composition, particle size, triple phase boundary length and surface area in nickel-cermet anodes for Solid Oxide Fuel Cells. *J Power Sources*. 2011;196(17):7076–89.
23. Okawa Y, Hirata Y. Sinterability, microstructures and electrical properties of Ni/Sm-doped ceria cermet processed with nanometer-sized particles. *J Eur Ceram Soc*. 2005;25(4):473–80.
24. Cela B, Macedo DA, Souza GL, Martinelli AE, Nascimento RM, Paskocimas CA. NiO CGO in situ nanocomposite attainment: One step synthesis. *J Power Sources*. 2011;196(5):2539–44.
25. Macedo DA, Souza GL, Cela B, Paskocimas CA, Martinelli AE, Figueiredo FMHLR, Marques FMB, Nascimento RM. A versatile route for the preparation of Ni-CGO cermets from nanocomposite powders. *Ceram Int*. 2013;39(4):4321–8.

26. Dessemond L, Muccillo R, Hénault M, Kleitz M. Electric conduction-blocking effects of voids and second phases in stabilized zirconia. *Appl Phys*. 1993;57:57–60.
27. Kleitz M, Dessemond L, Steil MC. Model for ion-blocking at internal interfaces in zirconias. *Solid State Ionics*. 1995;75:107–15.
28. Kleitz M, Steil MC. Microstructure blocking effects versus effective medium theories in YSZ. *J Eur Ceram Soc*. 1997;17(6):819–29.
29. Wandekar RV, Basu MA, Wani BN, Bharadwaj SR. Physicochemical studies of NiO – GDC composites. *Mater Chem Phys*. 2006;99(2005):289–94.
30. Chavan AU, Jadhav LD, Jamale AP, Patil SP, Bhosale CH, Bharadwaj SR, Patil PS. Effect of variation of NiO on properties of NiO/GDC (gadolinium doped ceria) nano-composites. *Ceram Int*. 2012;38(4):3191–6.
31. Grilo JPF, Moura CG, Macedo DA, Rajesh S, Figueiredo FMHLR, Marques FMB, Nascimento RM. Effect of composition on the structural development and electrical conductivity of NiO-GDC composites obtained by one-step synthesis. *Ceram Int*. 2017;43(12):8905–11.
32. Araujo AJM, Sousa ARO, Grilo JPF, Campos LFA, Loureiro FJA, Fagg DP, Dutra RPS, Macedo DA. Preparation of one-step NiO/Ni-CGO composites using factorial design. *Ceram Int*. 2016;42(16):18166–72.
33. Abbasi MH, Evans JW, Abramson IS. Diffusion of gases in porous solids: Monte Carlo simulations in the Knudsen and ordinary diffusion regimes. *AIChE J*. 1983;29(4):617–24.
34. Marcomini RF, Souza DPF, Kleitz M, Dessemond L, Steil MC. Blocking effect of ZnO in YSZ/ZnO composites. *ECS J Solid State Sci Technol*. 2012;1(6):N127–34.
35. Gomes E, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Mixed conduction induced by grain boundary engineering. *J Eur Ceram Soc*. 2006;26(14):2991–7.
36. Fonseca FC, Muccillo R. Impedance spectroscopy analysis of percolation in (yttria-stabilized zirconia)-yttria ceramic composites. *Solid State Ionics*. 2004;166:157–165.
37. Morin FJ. Electrical properties of NiO. *Phys Rev*. 1954;93(6):1199–204.
38. Makhoulf SA, Kassem MA, Abdel-Rahim AMA. Particle size-dependent electrical properties of nanocrystalline NiO. *J Mater Sci*. 2009;44:3438–3444.
39. Mitoff SP. Electrical conductivity and thermodynamic equilibrium in nickel oxide. *J*

Chem Phys. 1961;35(35):2031–6459.

40. Bransky I, Tallan NM. High-temperature defect structure and electrical properties of NiO. J Chem Phys. 1968;49(3):1243–2031.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

“What gives life meaning? I believe the meaning for life is what we serve. We have to choose very carefully what it is we choose to serve in life, because that will determine what we become”

John B. Goodenough

CONCLUSÕES

Devido ao grande conjunto de temas, as conclusões dos principais resultados obtidos neste trabalho serão desenvolvidas em sequência próxima da estabelecida no corpo da tese.

Os relatos na literatura de estudos do efeito de sais alcalinos enquanto aditivos de sinterização incluem resultados controversos e interpretações porventura erradas ou incompletas. São normalmente desprezados os papéis dos sais adicionados ou de novas fases potencialmente formadas por decomposição ou interação com o ambiente. Pelo contrário, são invocados efeitos dificilmente compatíveis com o estado do conhecimento, nomeadamente em termos de aumentos improváveis de condutividade de grão. Os comentários sobre grandes ganhos de condutividade assentam principalmente no recurso a errôneos valores de referência, em alguns casos também análise incorreta ou com fundamentação incompleta da informação publicada.

Um conjunto de materiais baseados em GDC e sais alcalinos foram processados a partir de rotas sintéticas e convencionais. A caracterização estrutural e microestrutural desses materiais revelou características semelhantes ao esperado para os materiais baseados em céria. Este fato junto com a densificação superior a 95% para materiais sinterizados a uma temperatura 400 °C abaixo do convencional, revela a eficácia das misturas eutéticas como aditivos de sinterização. O recurso a misturas eutéticas de sais como aditivos de sinterização alarga a possibilidade de manipulação da rota térmica de processamento explorando a formação de fase líquida ou a vaporização do aditivo a baixas temperaturas.

Os sais alcalinos impactaram as propriedades elétricas dos materiais preparados pela rota mecânica de forma diferente a temperaturas mais baixas e a 600 °C. A condutividade total a temperaturas mais baixas nas amostras com sais preparadas por rota cerâmica sofreu impacto significativo devido à natureza bloqueante dos sais nos contornos de grão. Este bloqueio não foi observado nas amostras preparadas pela rota sintética, com impedância do contorno de grão menor do que o observado para o GDC de referência. A 600°C os efeitos de bloqueio iônico são minimizados e as propriedades globais de transporte iônico destes materiais são totalmente niveladas em comparação com o GDC puro.

No geral, a condutividade eletrônica dos diversos materiais baseados em GDC com aditivos foi somente levemente diferente (melhor ou pior) com respeito ao GDC de referência. O desenvolvimento de um modelo original e fundamentado de análise de resultados obtidos pela técnica de polarização de Hebb-Wagner constitui um contributo relevante em relação as análises apresentadas. Esta solução permite estimar o erro estabelecido nos ajustes clarificando o método para o minimizar.

Na tentativa de explicar a influência dos sais de metais alcalinos no contorno de grão do GDC, foi realizado um tratamento térmico com sais fundidos sobre uma amostra densa. Este experimento original foi realizado com o objetivo de centrar o impacto dos sais fundidos no contorno de grão. A condutividade do contorno de grão destes materiais revelou-se ligeiramente superior àquela vista para o GDC com adição de sais preparados pela rota sintética, sugerindo que os mecanismos envolvidos para o incremento na condutividade sejam similares. Admite-se que estes envolvam principalmente a alteração da realidade química do contorno de grão do GDC, com alteração nas distribuições locais de defeitos. Os resultados dos testes realizados sob polarização dc permitem excluir o papel dos íons dos metais alcalinos como parte de processos locais de transporte de carga no contorno de grão envolvendo mobilidade isolada destas espécies ou em combinação com outras.

Materiais compósitos óxidos + sais foram fabricados recorrendo a diferentes rotas. Materiais baseados na infiltração dos sais de metais alcalinos em uma matriz cerâmica porosa revelaram o usual aumento da condutividade total a temperaturas próximas a 500 °C, com contributo substancial da fase fundida, com elevada condutividade iônica. Em atmosferas redutoras foi possível observar o aparecimento de condutividade eletrônica na linha do verificado com o óxido puro. Os resultados obtidos sugerem que estes compósitos revelam uma combinação aditiva normal dos contributos de ambas as fases, quando devidamente percoladas. As diferentes rotas de processamento permitiram obter materiais com diferentes características, compatíveis com um uso potencial em SOFCs (máxima condutividade total) ou em membranas de separação de CO₂ (melhor percolação do GDC).

Materiais compósitos NiO-GDC precursores de cermets utilizados em anodos de SOFCs foram fabricados recorrendo a uma rota química de *one step* envolvendo nanopós compósitos. As características microestruturais destes compósitos sinterizados foram substancialmente melhores do que para compósitos obtidos por rota cerâmica convencional, nomeadamente a percolação de GDC e NiO. A análise por espectroscopia de impedância permitiu estimar as características microestruturais destes óxidos antes da redução a cermets. A condutividade total e relativa e o aspecto dos arcos de impedância podem ser usados para inferir as características microestruturais devido ao papel variável do NiO quando se desvia de uma fase condutora perfeitamente percolada e assume a características somente de fase bloqueadora de condução iônica.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Apesar de todo o trabalho realizado, algumas componentes ainda exigem investigar mais solidamente as características de eletrólitos com base em GDC e sais alcalinos.

Com o objetivo de tentar elucidar os mecanismos de melhoria de condutividade do contorno de grão em eletrólitos sólidos com aditivos de sinterização, justifica-se:

- a) Um conjunto complementar de experimentos envolvendo infiltrações de diversos sais e perfis térmicos variados, incluindo maiores temperaturas e durações;
- b) Uma caracterização mais avançada (e.g., TEM) com respeito a composição localizada de contornos de grão;
- c) Identificar uma composição ideal e condições de processamento para eletrólitos baseados em GDC e sais alcalinos que assegurem a melhoria das propriedades elétricas, nomeadamente maior condutividade iônica e menor condutividade eletrônica.

Com o objetivo de avaliar qualitativa e quantitativamente o desempenho das diferentes combinações de materiais, utilizando eletrólitos estudados neste trabalho, é necessário testar:

- d) O desempenho eletroquímico de combinações eletrólito/eletrodo incluindo novos materiais do tipo perovskitas ou com base em Ni, em diferentes condições de temperatura e atmosferas envolventes, se necessário com recurso a camadas barreira funcionais para evitar a reatividade entre sais alcalinos e perovskitas;
- e) Cermets de Ni-GDC em eletrólitos de GDC com adição de sais, otimizando um conjunto de condições específicas de composição e processamento do precursor NiO-GDC, desenvolvido pela rota *one step*;
- f) Células de combustível de temperatura intermediária utilizando como substrato os eletrólitos premium agora obtidos, recorrendo a técnicas como co-prensagem e *screen-printing*, tendo em vista a avaliação e identificação de fatores condicionantes do seu desempenho;
- g) O comportamento específico de células a combustível envolvendo os diferentes tipos de eletrólitos e etanol como combustível, no sentido de identificar eventuais efeitos positivos ou negativos em termos de cinética de processos anódicos com etanol;
- h) Os compósitos com melhor percolação de GDC em membranas de separação de CO₂, no sentido de confirmar a sua versatilidade funcional.

Com o objetivo de validar a aplicabilidade da análise dos espectros de impedância de compósitos de NiO-GDC na avaliação dos compósitos obtidos pela rota *one step*, justifica-se:

- i) A avaliação das propriedades destes compósitos em outros ambientes de trabalho, nomeadamente em atmosferas anódicas;
- j) Avaliar as possíveis limitações ou aprofundar o modelo em termos quantitativos, explorando materiais diferentes como compósitos CuO-GDC.

O conjunto de resultados obtidos deverá criar a base de conhecimento necessária para a seleção de materiais inovadores e permitir o projeto de diferentes tipos de sistemas avançados em conversão de energia.

ANEXOS

“Humanity stands ... before a great problem of finding new raw materials and new sources of energy that shall never become exhausted. In the meantime, we must not waste what we have, but must leave as much as possible for coming generations”

Svante Arrhenius

ANEXO A

GDC COM ADIÇÃO DE MISTURAS EUTÉTICA DE NITRATOS E CARBONATOS

Os resultados das amostras preparadas com NLN (mistura eutética de nitratos de sódio e lítio) e KLC (mistura eutética de carbonatos de potássio e lítio) estão apresentados neste anexo por corresponderem a frentes de atividade com limitações em termos de exploração de condições experimentais (uma única composição e uma única rota de processamento), e também na tentativa de diminuir a redundância na apresentação dos resultados de materiais com características similares. Além disso, o GDC exigiu a adição de 13 % em mol de NLN (17,1 % em volume) para atingir níveis de densificação comparáveis com os restantes materiais, apresentando características na fronteira entre aditivo de sinterização e compósito. Contudo, como as composições aqui apresentadas podem em conjunto estabelecer um termo comparativo entre os tipos de sais (carbonatos e nitratos) empregados na preparação dos eletrólitos, o Anexo A foi estruturado de forma a reunir os correspondentes resultados de natureza estrutural, microestrutural e elétrica.

A Figura A.1 mostra os padrões de XRD do GDC com adição de KLC e NLN (KLCGDC e NLNGDC respectivamente) sinterizados a 1100 °C. Os padrões apresentam a presença dos picos usuais do $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (28795 ICSD) sem evidência de nenhuma fase secundária, inclusive para o NLNGDC. Os parâmetros de rede destes materiais estão em uma faixa similar com outros materiais apresentados no corpo deste trabalho (Tabela A.1).

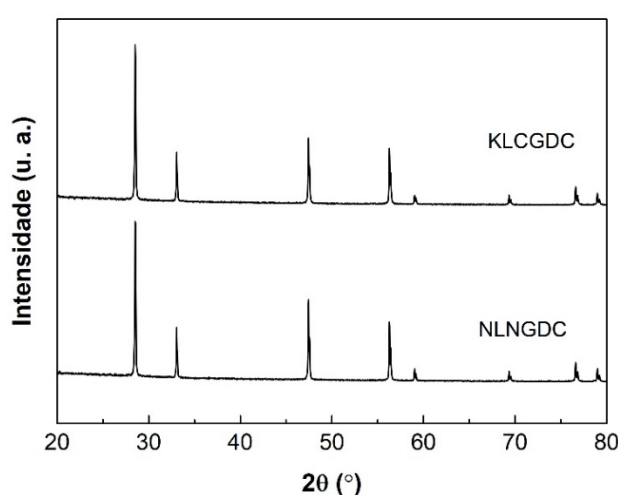


Figura A.1. Padrões de XRD dos pós das amostras de GDC com adição de KLC e NLN após sinterização a 1100 °C.

Tabela A.1. Características microestruturais e estruturais dos eletrólitos baseados em GDC com adição do NLN e KLC.

Acrônimo	Densificação (%)	Tamanho de grão (μm)	Parâmetro de rede (\AA)
KLCGDC	$97,1 \pm 0,5$	$1,40 \pm 0,05$	5,418(4)
NLNGDC	$98,0 \pm 0,9$	$1,65 \pm 0,11$	5,418(5)

A Figura A.2 mostra um conjunto de microestruturas e perfis de concentração (Ce, Gd, Na ou K, Li está fora do limite de aplicação da técnica) típicos dos materiais baseados em GDC com adição de KLC e NLN. No geral estas microestruturas sugerem materiais densos com uma pequena quantidade de porosidade residual (Tabela A.1). A microestrutura destes materiais apresentou tamanho de grão menor do que para materiais similares já apresentados neste trabalho, entre 1,40 a 1,65 μm (Figura A.1A e A.1B e Tabela A.1).

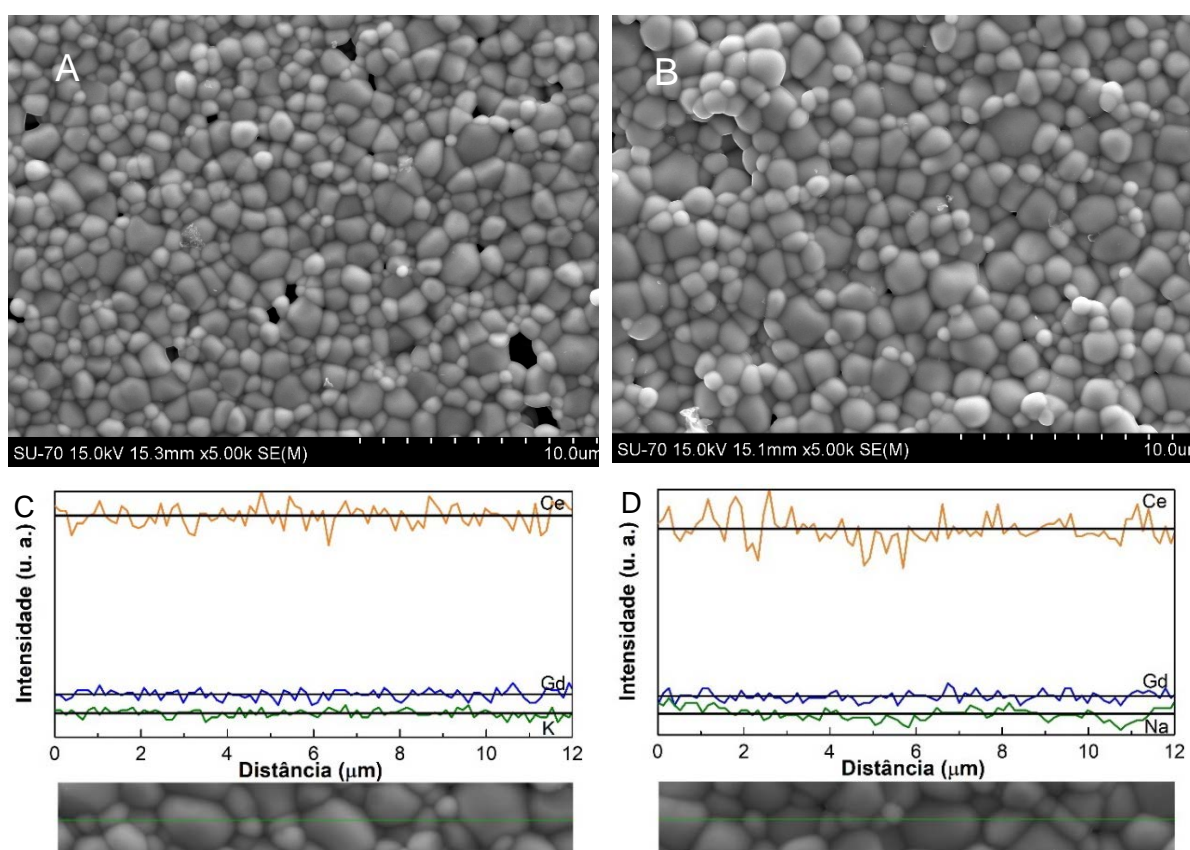


Figura A.2. Microestruturas dos eletrólitos baseados em GDC (superfície das amostras) e linhas de perfil correspondentes de concentração do Ce, Gd e Na ou K. (A e C)- KLCGDC; (B e D) NLNGDC, respectivamente. Linhas pretas horizontais indicam a média de valores para cada elemento.

A ausência de uma possível flutuação elemental (com respeito ao K e Na) nos contornos de grão em relação ao interior do grão é sugerida após inspeção de perfis de concentrações destes elementos nestes materiais (Figura A.1C e A.1D). A Tabela V.2 apresenta os valores obtidos dos espectros de EDS. A incerteza da análise quantitativa elemental discutida nas Seções IV e V deste trabalho se estende para este caso, onde os

picos de Na usados na quantificação por EDS se localizam entre picos largos do Ce e Gd (Seção IV, Figura IV.6F). Já para a amostra com K esta incerteza é inexistente, uma vez que os picos relativos ao K no espectro de EDS estão longe de qualquer outro pico que possa interferir na quantificação deste elemento. Portanto, a quantidade de potássio neste material apresenta-se como vestigial (Tabela A.2).

Tabela A.2. Resultados da análise de EDS dos eletrólitos baseados em GDC.

Acrônimo	Cation (% atômica)			
	Ce	Gd	Na	K
KLCGDC	89,9	9,95	-	0,16
NLNGDC	86,49	9,37	4,14	-

A Figura A.3 mostra os gráficos de impedância em ar a 250 °C, usando a representação usual da parte imaginária ($-Z''$) versus real (Z'), do GDC com KLC e NLN como aditivos, sinterizado a 1100 °C. Os espectros apresentam dois arcos distintos correspondentes a contribuição do grão (nas maiores frequências, somente alguns pontos), contorno de grão (arco de frequências intermédias) e o início de um arco, caracterizado como a contribuição do eletrodo (arco de menores frequências). A deconvolução dos arcos foi realizada a partir da consideração de três circuitos elementares ($R||CPE$, R -resistor, CPE -elemento de fase constante) dispostos em série. A condutividade destes materiais foi obtida a partir dos ajustes destes espectros.

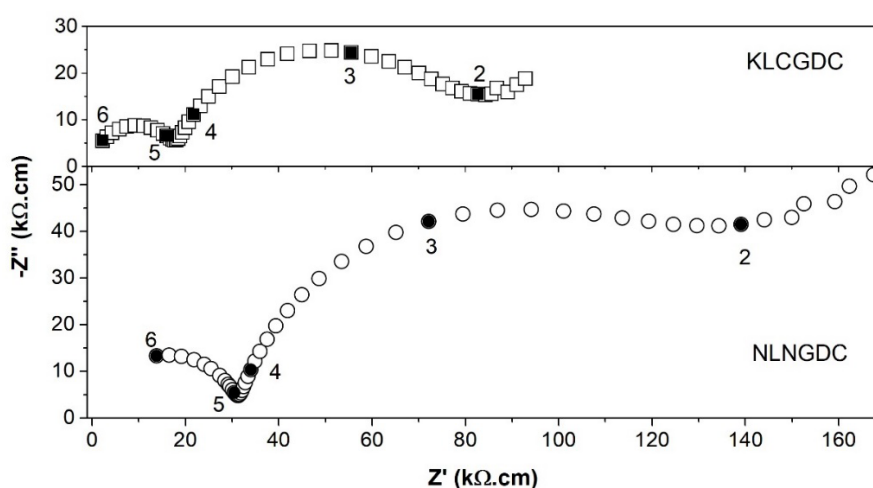


Figura A.3. Espectros de impedância em ar a 250 °C do KLCGDC e NLNGDC. Números inseridos próximos aos pontos indicam o log da frequência (Hz).

Valores de condutividade total, do grão e contorno de grão estão inseridos na Tabela A.3. Gráficos do tipo Arrhenius da condutividade total dentro da faixa de temperatura de 200 a 600 °C estão apresentados na Figura A.4. A relação $\sigma_j = \sigma_j^* \exp(-E_a/RT)$ foi utilizada para

estimar a energia de ativação (E_a , Tabela V.3) destes eletrólitos. Estes materiais também apresentaram valores de condutividade total a 250 °C menor do que o do GDC ($1,64 \times 10^{-5}$, $1,29 \times 10^{-5}$ e $0,74 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ para o GDC, KLCGDC e NLNGDC respectivamente). No entanto, o aumento relativo da condutividade com o aumento da temperatura também é observado como foi visto na Seção V, com valores de condutividade muito próximos ao do GDC puro a 600 °C (Tabela A.3 e A.4).

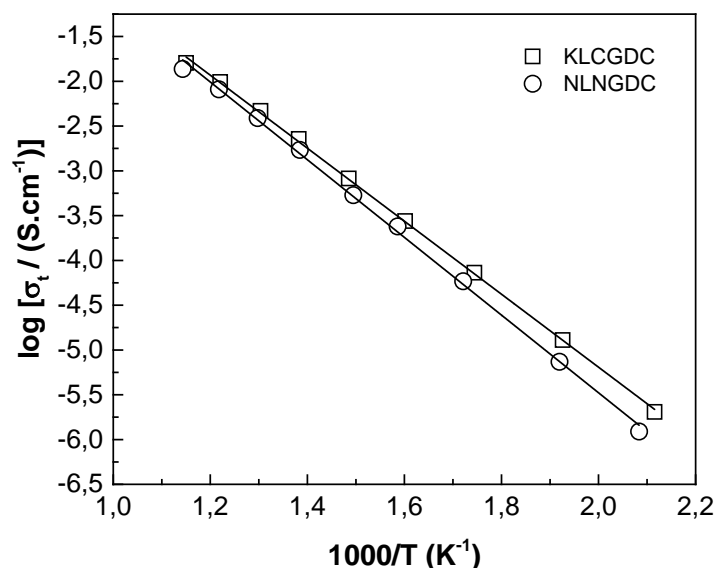


Figura A.4. Gráfico do tipo Arrhenius da condutividade total (σ_t) do KLCGDC e NLNGDC sinterizados a 1100 °C.

Tabela A.3. Condutividade total (σ_t), do grão (σ_g) e do contorno de grão (σ_{cg}) (σ , S.cm^{-1}) em ar dos eletrólitos baseados em GDC com adição de KLC e NLN. Também incluídas as energias de ativação entre 200 – 300 °C (E_a , kJ.mol^{-1}).

Acrônimo	σ_t		σ_g		σ_{cg}	
	$\times 10^5$	E_a	$\times 10^5$	E_a	$\times 10^5$	E_a
KLCGDC	1,29	78,0	5,63	67,3	1,67	84,1
NLNGDC	0,74	83,0	3,20	73,2	0,96	93,4

Tabela A.4. Condutividade total (σ_t) em ar e parâmetros da condutividade eletrônica tipo-p (σ_p) e tipo-n (σ_n) todos a 600 °C, para o KLCGDC e NLNGDC. Também se apresenta a energia de ativação das condutividades eletrônicas (E_a , 600-750 °C, kJ.mol^{-1}). Valores para o GDC voltam a ser apresentados nessa tabela para melhor comparação.

Acrônimo	$\sigma_t \times 10^2$ (S.cm^{-1})	σ_p			σ_n			
		$\sigma_{p,o} \times 10^5$ (S.cm^{-1})	p	E_a	$\log (p\text{O}_2/\text{atm})$ ($\sigma_p = \sigma_n$)	$\sigma_p = \sigma_n \times 10^6$ (S.cm^{-1})	n	E_a
GDC	1,69	1,34	5,2	123	-5,99	0,96	4,8	185
KLCGDC	1,60	2,84	5,3	101	-5,40	3,04	5,6	140
NLNGDC	1,38	1,50	5,1	112	-4,86	2,02	7,3	153

A Figura A.5 mostra as dependências da condutividade eletrônica em função da pressão parcial de oxigênio para KLCGDC e NLNGDC obtidas pela técnica de Hebb-Wagner.

Tendências lineares dos pontos próximos a transição p-n foram usadas para extrair os parâmetros da condutividade eletrônica (Tabela A.4). As inclinações das retas correspondentes adotaram as dependências empíricas $\sigma_p = \sigma_{p,o} \cdot pO_2^{1/p}$ e $\sigma_n = \sigma_{n,o} \cdot pO_2^{-1/n}$. $\sigma_{p,o}$ e $\sigma_{n,o}$ têm o significado antes introduzido (Seção V). Os valores de $\sigma_{p,o}$ assim extraídos estão apresentados na (Tabela A.4). Devido a um ajuste linear de baixa qualidade a obtenção de $\sigma_{n,o}$ ficou comprometida. Como referido na Seção V, somente os valores de $\sigma_p = \sigma_n$, o correspondente valor de pO_2 , e o expoente n foram considerados.

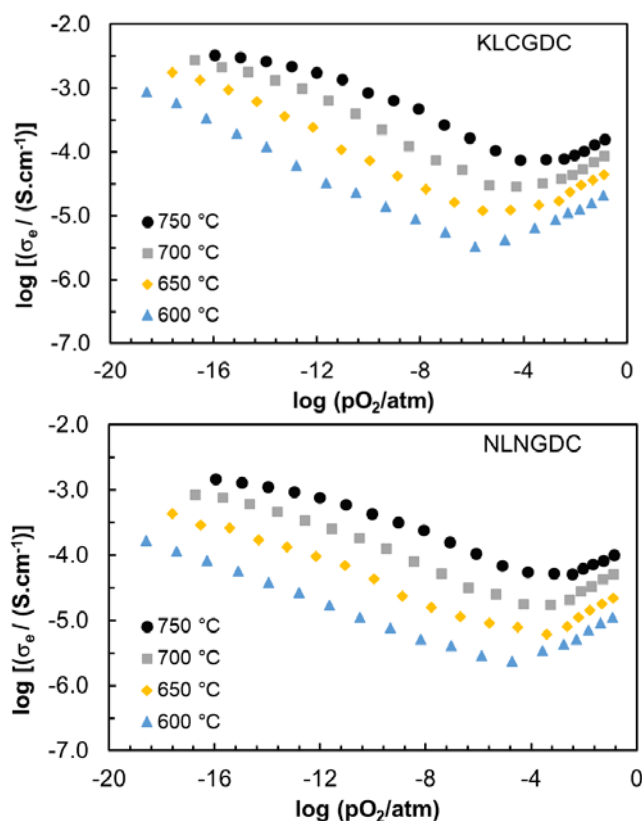


Figura A.5. Condutividade eletrônica do KLCGDC e NLNGDC obtidos a partir dos experimentos de polarização de Hebb-Wagner.

A Figura A.6A apresenta os valores de condutividade do tipo-p para o GDC com KLC e NLN (símbolos preenchidos) e do GDC puro (símbolos vazios). A tendência observada nestes casos é diferente em comparação ao GDC com adição de carbonatos de sódio e lítio. Apesar de se basearem nos mesmos cátions a condutividade do tipo-p do NLNGDC é ligeiramente superior a do GDC com NLC (Seção V). No entanto, esta comparação fica comprometida devido a diferença substancial da concentração dos sais nos eletrólitos (nos precursores e possivelmente no material final atendendo ao baixo ponto de fusão e fácil volatilização desta mistura eutética). O KLCGDC apresenta a maior condutividade tipo p do conjunto. Os eletrólitos KLCGDC e NLNGDC apresentaram valores superiores de

condutividade eletrônica na região de transição p-n ($\sigma_p = \sigma_n$) com respeito ao GDC como apresenta a Figura A.6B (Tabela A.4).

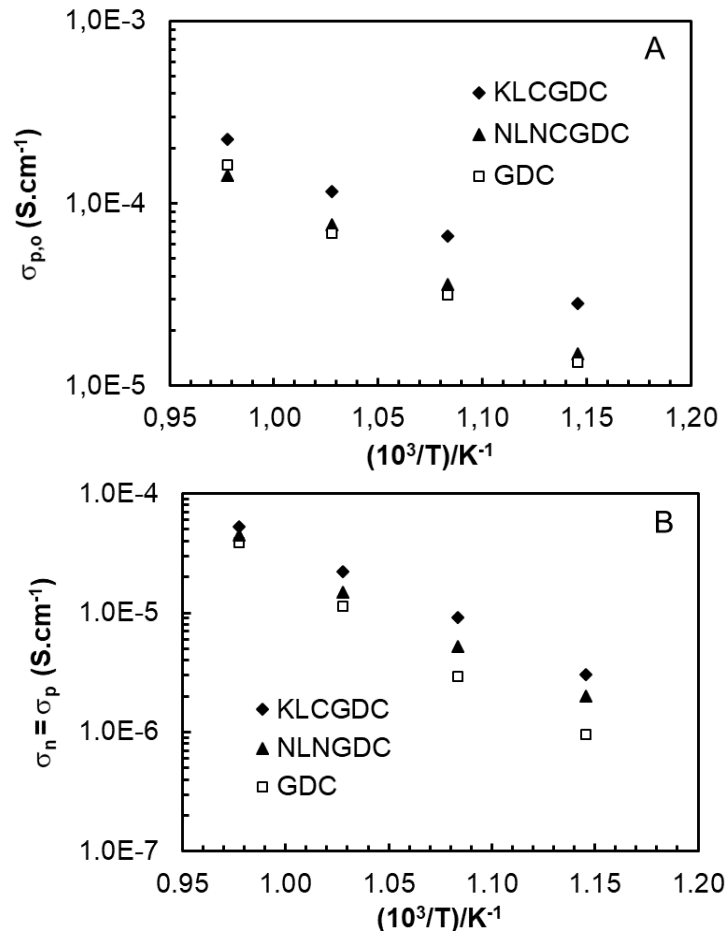


Figura A.6. Gráficos do tipo Arrhenius da condutividade eletrônica do KLCGDC e NLNGDC obtidos a partir dos experimentos de polarização de Hebb-Wagner. A – $\sigma_{p,o}$; B – $\sigma_p = \sigma_n$.

ANEXO B

COMPORTAMENTO ELÉTRICO DO CONTORNO DE GRÃO

Um dos temas mais interessantes identificado neste trabalho foi a possibilidade de reduzir a resistividade do contorno de grão como resultado do recurso a aditivos de sinterização, mas também em situações em que o eletrólito denso é sujeito a um ataque de natureza química por uma mistura eutética de carbonatos alcalinos fundidos. A complexidade do tema é óbvia já que o contorno de grão poderá incluir zonas de simples descontinuidade cristalográfica entre grãos, zonas onde se acumulam fases bloqueadoras do transporte iônico (originado por isso constrição no processo de transporte iônico), mas também zonas com elevada condutividade iônica, nomeadamente envolvendo fases fundidas. Tendo por objetivo identificar melhor as características e eventuais razões para a melhoria aparente de condutividade de contorno de grão procurou-se uma avaliação mais profunda das consequências da presença/efeito de uma segunda fase. Escolheu-se um conjunto significativo de amostras, incluindo o GDC de referência, materiais preparados por via química com NLC como aditivo de sinterização, e ainda materiais sujeitos a impregnação com NLC após sinterização.

No chamado modelo de carga espacial o contorno de grão inclui um núcleo (“core”) do contorno de grão (entendido como uma região de descontinuidade cristalográfica entre grãos adjacentes), e duas camadas contíguas de carga espacial (1). Este modelo tem sido capaz de descrever de forma adequada o comportamento do contorno de grão de diferentes óxidos eletrólitos sólidos tipo MO_2 ($\text{M}=\text{Zr}$ ou Ce) incluindo dopantes aceitadores como no YSZ ou o GDC (Y ou Gd como dopantes, respectivamente).

Na presença destes dopantes trivalentes tornou-se evidente o enriquecimento da região do contorno de grão com estas espécies, originando cargas espaciais negativas no contorno de grão (ou potencial de carga espacial positivo, $\Delta\phi(0)>0$) (2,3).

O cátion dopante encontra-se normalmente segregado nos contornos de grão, sendo a origem das cargas espaciais negativas, devido à sua carga efetiva negativa face ao cátion hospedeiro (tetravalente).

O núcleo do contorno de grão encontra-se positivamente carregado. Como consequência, as vacâncias de oxigênio com dupla carga positiva ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) sofrem forte depleção na camada de carga espacial, e a variação da sua concentração com a posição ($[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}](x)$) pode ser descrita por (4):

$$[V_{O^{\bullet\bullet}}](x)/[V_{O^{\bullet\bullet}}]_{nom} = \exp[-1/2 (x-\lambda^*)^2/\lambda^2] \text{ para } x \leq \lambda^* \quad (B.1)$$

ou

$$[V_{O^{\bullet\bullet}}](x)/[V_{O^{\bullet\bullet}}]_{nom} = 1 \text{ para } x > \lambda^* \quad (B.2)$$

onde x é a distância medida a partir do núcleo do contorno de grão na camada de carga espacial ($x = 0$ no núcleo) e $[V_{O^{\bullet\bullet}}]_{nom}$ é a concentração de vacâncias nominal volúmica, determinada pela concentração de dopante. λ^* é a espessura da camada de carga espacial e λ é o comprimento de Debye, dado por

$$\lambda = (k_B \cdot T \cdot \varepsilon / 2 \cdot e^2 C_D)^{1/2} \quad (B.3)$$

sendo ε a constante dielétrica do material, e a carga do elétron e C_D a concentração nominal do dopante (volúmica, no centro do grão). k_B e T são as constantes de Boltzman e a temperatura absoluta, respectivamente.

A equação B.1 identifica um valor mínimo de concentração de vacâncias junto ao núcleo do contorno de grão ($x=0$, $[V_{O^{\bullet\bullet}}](0)/[V_{O^{\bullet\bullet}}]_{nom} = \exp[-1/2(\lambda^*/\lambda)^2]$), enquanto a equação B.2 indica que fora da camada de carga espacial a concentração de vacâncias corresponde a $[V_{O^{\bullet\bullet}}]_{nom}$.

Admitindo que a depleção das vacâncias de oxigênio é responsável pela resistividade do contorno de grão, o potencial de carga espacial do limite de grão ($\Delta\phi(0)$) pode ser relacionado com a resistividade específica do contorno de grão (ρ_{cg}) e a resistividade volúmica (ρ_g) por (4):

$$\rho_{cg}/\rho_g = \exp(2e\Delta\phi(0)/k_B T) / (4e\Delta\phi(0)/k_B T) \quad (B.4)$$

Note-se que aqui ρ_{cg} corresponde a um valor que tem em consideração a espessura real do contorno de grão (δ_{cg}), sendo calculado por:

$$\rho_{gb} = (R_{cg} C_{cg} / R_g C_g) / \rho_b \quad (B.5)$$

Os significados de R_{cg} , C_{cg} , R_g , e C_g são óbvios com base na discussão já tida sobre espectroscopia de impedância. A espessura do contorno de grão também pode ser estimada a partir destes parâmetros, usando:

$$\delta_{cg} = d_g \cdot C_g / C_{cg} \quad (B.6)$$

onde d_g é o tamanho médio de grão.

$\Delta\phi(0)$ pode ser calculado a partir dos valores ρ_{cg} e ρ_g . A espessura da camada de carga espacial λ^* é dada por (4):

$$\lambda^* = 2\lambda(e\Delta\phi(0)/k_B T)^{1/2} \approx 1/2\delta_{cg} \quad (B.7)$$

Das anteriores considerações resulta a identificação de um conjunto de parâmetros característicos de cada situação de contorno de grão, porventura indiciadores do papel dos aditivos e processamento térmico nesta realidade microestrutural.

A Tabela B.1 apresenta parâmetros usados nos cálculos que se seguem, incluindo informações estruturais (decorrentes da análise por DRX) ou dados da literatura (constantes), que permitem o cálculo de λ . Note-se que λ possui um valor característico para um dado material, dependendo moderadamente da temperatura através de T e ε (equação B.3).

Tabela B.1. Valores da literatura ou decorrentes da caracterização estrutural usados na análise do comportamento do contorno de grão.

k_B (J.K ⁻¹)	e (C)	ε_0 (F.m ⁻¹)	$\varepsilon_{r,GDC}$ (5)	\AA (m)	V_{Cu} (m ³)	C_D (m ⁻³)	$\lambda_{250\text{ }^\circ\text{C}}$ (m)
$1,41 \times 10^{-23}$	$1,6 \times 10^{-19}$	$8,9 \times 10^{-12}$	30,6	$5,42 \times 10^{-10}$	$1,59 \times 10^{-28}$	$2,51 \times 10^{27}$	$1,24 \times 10^{-10}$

A Tabela B.2. inclui uma listagem de valores experimentais obtidos para diferentes amostras a temperaturas de cerca de 250 °C. Note-se que a informação aqui incluída envolve as dimensões das amostras, determinações de tamanho médio de grão por SEM e ainda resultados da deconvolução dos espectros de impedância com base no circuito equivalente oportunamente apresentado.

Tabela B.2. Valores de parâmetros decorrentes da caracterização elétrica e microestrutural usados na análise do comportamento do contorno de grão a 250 °C.

Amostra	A/L (cm)	d_g (μm)	R_g $\times 10^{-4}$ (Ω)	R_{cg} $\times 10^{-4}$ (Ω)	C_g $\times 10^{12}$ (F)	C_{cg} $\times 10^9$ (F)
GDC	4,93	2,6	0,31	0,92	22,9	13,5
S3	2,04	1,8	0,91	1,69	12,3	3,28
S5	1,80	2,6	1,03	1,32	9,7	2,30
UT	$4,40 \times 10^{-1}$	2,6	3,75	5,95	1,95	1,21
T800 2	$3,39 \times 10^{-1}$	2,8	3,83	2,66	3,11	1,64

Os valores listados na Tabela B.2 encontram-se agrupados por amostras com afinidades geométricas (fator geométrico S/L) e processamento (sem e com tratamento com carbonatos fundidos). Finalmente, a Tabela B.3 inclui a listagem de todos os parâmetros elétricos relevantes em termos de contorno de grão.

Tabela B.3. Parâmetros elétricos e microestruturais característicos das amostras estudadas.

Amostra	ρ_g $\times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})$	ρ_{cg} $\times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})$	δ_{cg} $\times 10^9 (\text{m})$	$\Delta\phi(0)$ $\times 10^1 (\text{V})$	λ^* $\times 10^{10} (\text{m})$	$[V_{O^{\bullet\bullet}}](0)/$ $[V_{O^{\bullet\bullet}}]_{\text{nom}}$ $\times 10^5$
GDC	1,53	26,8	4,42	2,39	5,67	2,72
S3	1,87	9,22	6,74	2,07	5,28	11,1
S5	1,85	5,65	10,9	1,95	5,12	19,1
UT	1,65	16,3	4,18	2,23	5,50	5,13
T800 2	1,30	4,77	5,30	1,98	5,18	15,5

Os valores apresentados na Tabela B.3 merecem uma primeira apreciação crítica antes de uma análise mais profunda. Nos cálculos antes apresentados são relevantes parâmetros como C_g , C_{cg} e R_{cg} , todos sujeitos a algumas limitações de rigor. O valor de C_g encontra-se essencialmente influenciado pela capacidade de determinar com precisão o valor da capacidade parasita do sistema de medição, situação oportunamente comentada. Células com diferentes configurações e diferentes valores absolutos de capacitância de alta frequência serão diferentemente influenciadas pela consideração de valores incertos da capacitância parasita.

Já os valores da resistência e capacitância do contorno de grão serão especialmente influenciados pela capacidade de proceder a uma deconvolução rigorosa de arcos do espectro de impedância. Foram também oportunamente comentadas as dificuldades que podem ser encontradas em células com diferentes fatores geométricos. Como sumário, em células com um baixo valor de S/L a maior incerteza estará nos valores da capacitância do grão. Em células com maior valor de S/L reduz-se o erro relativo no cálculo de C_g mas aumenta o erro nas estimativas de C_{cg} e R_{cg} . Faz assim sentido tentar comparar células com geometrias afins, já que terão normalmente limitações semelhantes de rigor de cálculo.

Do conjunto de amostras com configuração “cross” é sensível o efeito da adição de NLC na espessura do contorno de grão, que é quase dupla na amostra S5 face ao GDC puro. É igualmente expressiva a redução da depleção das vacâncias de oxigênio no núcleo do contorno de grão face ao GDC puro, com $[V_{O^{\bullet\bullet}}](0)$ quase uma ordem de grandeza superior na amostra S5.

Parecem representativos os valores sistematicamente mais elevados da espessura do contorno de grão das amostras testadas com configuração de eletrodos plana e sujeitas a tratamento com NLC, relativamente às não tratadas. Este efeito é coerente com o já referido para o comportamento das amostras com e sem NLC, testadas em configuração “cross”.

Globalmente os valores de δ_{cg} encontram-se na gama de 4-7 nm, com uma única exceção na ordem dos 11 nm (amostra S5), os valores de $\Delta\phi(0)$ entre 0,195 e 0,240 V, e a depleção de $[V_O^{**}]$ ($[V_O^{**}](0)/[V_O^{**}]_{nom}$) entre $1,9 \times 10^{-4}$ e $2,7 \times 10^{-5}$. Valores desta ordem de grandeza são normalmente apresentados para materiais como o YSZ e o GDC (4,6)

Como comentário final importa ainda referir que as tendências antes comentadas não podem ser consideradas como prova dos mecanismos de condicionamento do contorno de grão antes sugeridos, sendo tão-somente exemplo de um cenário consistente entre resultados experimentais e explicação ensaiada. Somente observações de múltiplos contornos de grão em diferentes amostras poderiam contribuir para a confirmação inequívoca das explicações ensaiadas. Como complemento, a desejável caracterização elétrica de contornos de grão usando microeletrodos.

Referências

1. Guo X, Waser R. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria. *Prog Mater Sci.* 2006;51:151–210.
2. Blom DA, Chiang Y-M. Interfacial segregation in ionic conductors: ceria. *Mater Res Soc Symp Proc.* 1997;458:127–32.
3. Hwang S -L, Chen I -W. Grain size control of tetragonal zirconia polycrystals using the space charge concept. *J Am Ceram Soc.* 1990;73(11):3269–77.
4. Guo X, Sigle W, Fleig JU, Maier J. Role of space charge in the grain boundary blocking effect in doped zirconia. *Solid State Ionics.* 2002;154–155:555–61.
5. Perry NH, Yeh TC, Mason TO. Temperature dependence of effective grain core/single crystal dielectric constants for acceptor-doped oxygen ion conductors. *J Am Ceram Soc.* 2011;94(2):508–15.
6. Neuhaus K, Dolle R, Wiemhöfer H-D. Assessment of the Effect of Transition Metal Oxide Addition on the Conductivity of Commercial Gd-Doped Ceria. *J Electrochem Soc.* 2018;165(7):F533–42.

ANEXO C

DESEMPENHO DE CATODOS EM ELETRÓLITOS BASEADOS EM GDC COM ADIÇÃO DE SAIS

Com a tendência da aplicação de sais alcalinos em eletrólitos compósitos para SOFCs de temperatura intermediária, emerge neste cenário uma necessidade de avaliar eletrodos baseados em óxidos como as manganitas, cobaltitas e ferritas de estrutura perovskita. A estabilidade de alguns desses materiais na presença dos carbonatos já foi inspecionada (1). Algumas dessas perovskitas mostraram-se reativas na presença de grande quantidade de carbonatos mesmo a baixa temperatura. No entanto, nestes casos a interação entre sais e óxidos envolvia uma larga quantidade de fase fundida. Este anexo reúne resultados preliminares correspondentes as propriedades destes eletrodos em eletrólitos com pouca quantidade de NLC. Além da pequena quantidade de sais, estes eletrólitos foram expostos a queimas a temperaturas muito superiores às empregadas nos compósitos convencionais. A possibilidade de volatilização e/ou decomposição de grande parte dos sais presente nos eletrólitos permitia admitir que a interação eletrólitos/eletrodo seria minimizada.

Estabilidade química e microestruturas

Serão apresentados aqui um conjunto de resultados preliminares correspondentes a experimentos realizados no período de elaboração experimental deste trabalho. Eletrodos de LSM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$), LSC e LSCF [$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,55}\text{CoO}_{3-\delta}$ e $(\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40})_{0,95}\text{Co}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{O}_{3-\delta}$] foram depositados em substratos densos de GDC com NLC preparados por rotas mecânica e sintética (Seção IV) e sinterizados a 1100 °C. Filmes também foram depositados em GDC sinterizado a 1500 °C por 4 h para comparação. Filmes fabricados em uma configuração simétrica eletrodo/eletrólito/eletrodo foram queimados a 900 °C por 2 h. Detalhes da metodologia experimental estão descritos na Seção II deste trabalho. Os acrônimos aqui utilizados já foram apresentados nas Seções II e IV.

A Figura C.1 apresenta um conjunto de padrões de XRD realizados sobre a superfície dos filmes de LSM, LSC e LSCF. Os padrões tiveram picos indexados como GDC (28795 ICSD), LSM (507171 ICSD), LSC (56536 ICSD) e LSCF (160393 ICSD). Não foi detectada a presença de fases secundárias. No entanto, uma certa atenção deve ser dada ao limite de detecção dos raios X face a uma pequena quantidade remanescente de elementos alcalinos que poderiam interagir com os óxidos mistos. Na realidade, o LSCF tem-se mostrado um

eletrodo promissor nestes sistemas devido a sua estabilidade química, enquanto o LSC e LSM apresentam maior tendência a reagir com os sais de metais alcalinos (1,2) .

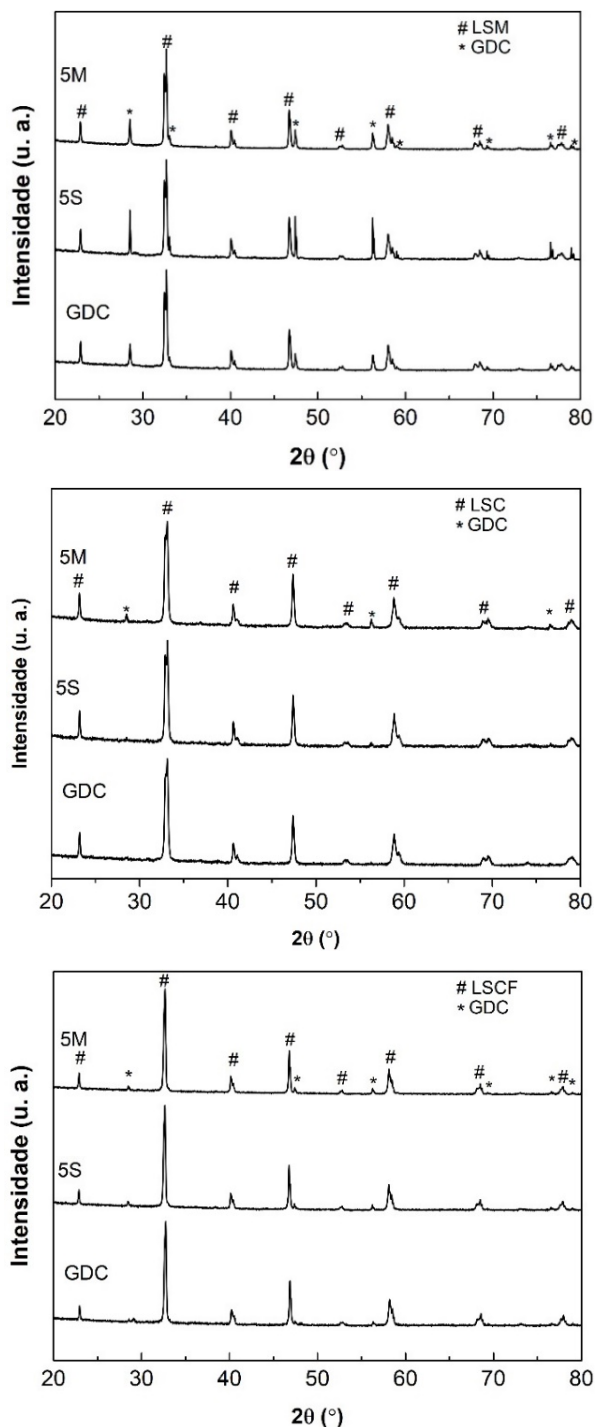


Figura C.1. Padrões de XRD realizados sobre a superfície do filme depositados nos eletrólitos GDC, GDC5S e GDC5M. Os tipos de materiais de eletrodo já estão descritos nas imagens.

Filmes de eletrodos devem ter boa adesão ao substrato. Além disso a porosidade do filme deve ser fina e aberta o suficiente para proporcionar o melhor caminho possível para os contatos substrato/filme e proporcionar maior extensão dos contornos de tripla fase. As

características microestruturais da interface das diversas combinações eletrólitos/eletrodos avaliadas por SEM estão apresentadas na Figura B.2.

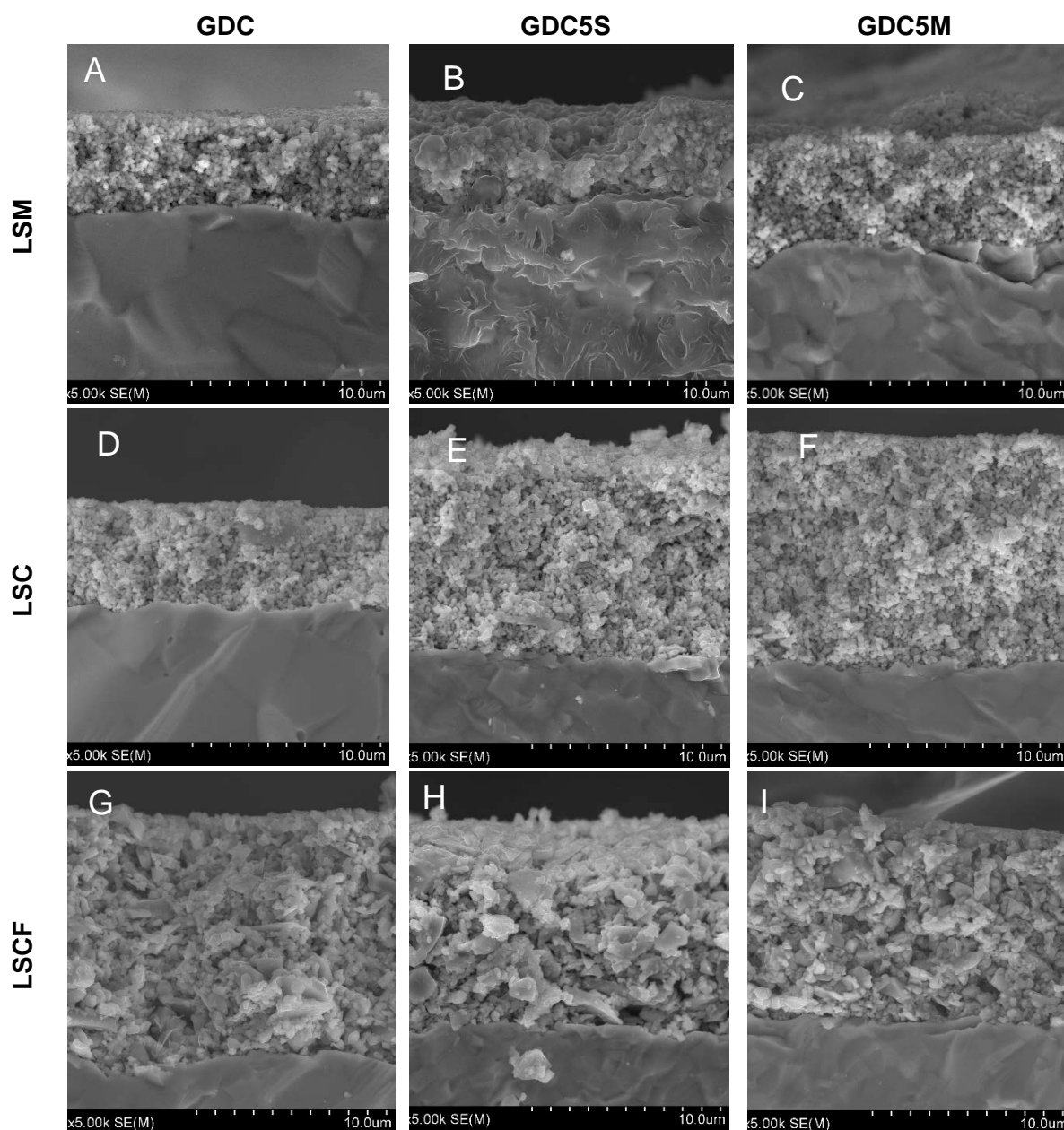


Figura C.2. Imagens de SEM da interface entre o filme dos eletrodos de LSM, LSC e LSCF queimados a 900 °C nos substratos cerâmicos GDC, GDC5S e GDC5M. Rótulos acima e ao lado esquerdo da imagem apresentam a natureza das amostras.

A inspeção das microestruturas das camadas de LSM, LSC e LSCF nos eletrólitos sólidos, permite observar que o contato filme/substrato das meias células com os eletrólitos de GDC com NLC são aparentemente similares a da amostra de GDC puro. As imagens evidenciam uma aderência sem falhas visíveis entre os filmes e as amostras. Todos os filmes apresentam espessura aproximada entre 5 – 10 μm , indicando que mesmo obtidos por um processo manual, têm uma faixa moderada de variação dimensional.

Na tentativa de inspecionar alguma dissolução aparente dos diversos materiais envolvidos na produção das células simétricas catodo/eletrolito/catodo, um mapeamento elementar a partir de EDS foi realizado. A Figura C.3 apresenta imagens dos mapas de concentração para o eletrodo LSM no substrato denso GDC5M. Esta composição foi selecionada devido a maior possibilidade de interação entre o LSM e os sais alcalinos que possam remanescer no substrato mesmo após o correspondente histórico de queima. O Na, cuja quantificação na presença de Ce e Gd apresenta as limitações já discutidas, parece aqui distribuído de forma aparentemente uniforme. Além disso, nenhum sinal óbvio da dissolução de cátions constituintes das diferentes fases foi observado durante a inspeção destes mapas.

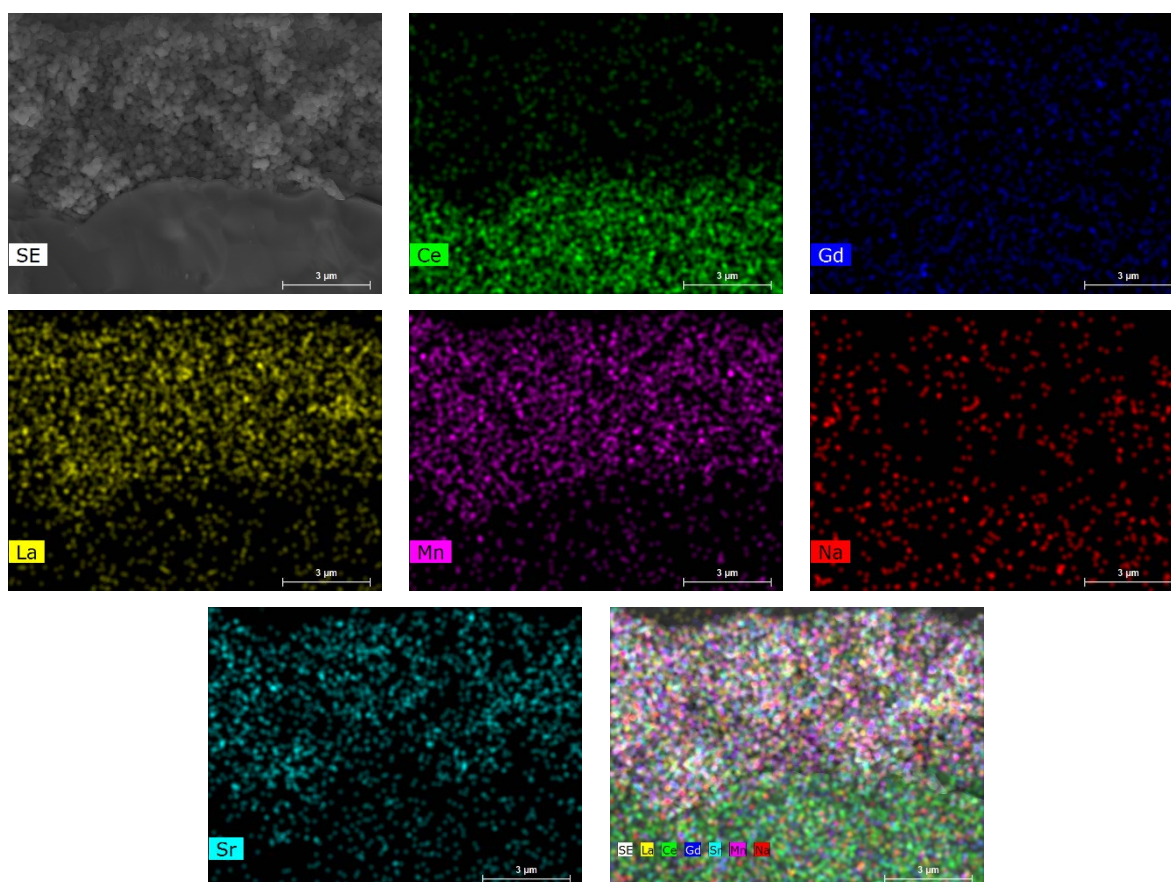


Figura C.3. Imagem de SEM da ingeface GDC5M/LSM e os consecutivos mapas composicionais correspondentes ao Ce, Gd, Na, La, Mn e Sr. As legendas nas imagens são autoexplicativas.

No geral, estas imagens sugerem que apesar de uma possível interação através da migração dos cátions presentes nos substratos e/ou nos filmes, estas podem ocorrer muito localmente e em quantidade vestigial, que técnicas como XRD e EDS não conseguem detectar.

Caracterização elétrica

Em uma primeira análise a condutividade aparente dos eletrólitos foi investigada em comparação com células simétricas usando ouro como eletrodo. A Figura C.4 apresenta gráfico do tipo Arrhenius dos eletrólitos densos com configuração simétrica utilizando Au, LSM, LSC e LSCF entre 650-800 °C. A resistência total (R) foi obtida a partir da interseção do baixo intercepto (a frequências mais altas) dos espectros de impedância com o eixo Z' (apresentados na Figura C.5) e normalizados utilizando a relação $\sigma = L/R.S$, onde L é a espessura do eletrólito e S a área do eletrodo.

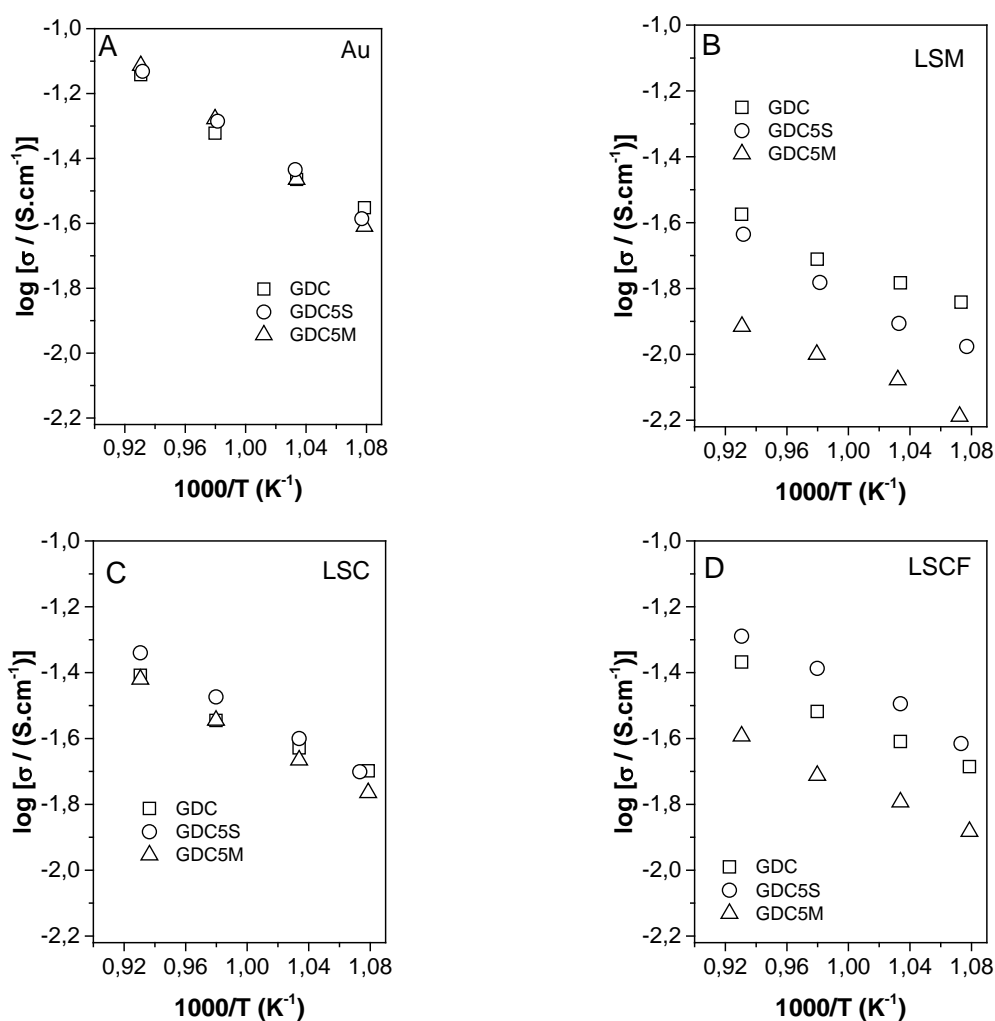


Figura C.4. Gráficos do tipo Arrhenius da condutividade total dos eletrólitos de células simétricas utilizado (A) ouro, (B) LSM, (C) LSC e (D) LSCF como eletrodos.

A Figura C.4A apresenta o gráfico do tipo Arrhenius dos eletrólitos com ouro como eletrodo. Como esperado, todos apresentam condutividade próxima. Já na Figura C.4B observa-se que a condutividade do GDC com eletrodo de LSM é bastante menor que a condutividade do GDC com eletrodos de ouro. Essa diferença é ainda mais evidente nas

amostras de GDC5S e GDC5M. A série de resultados utilizando o LSC como eletrodo teve o menor desvio face ao Au, como mostra nas tendências da Figura C.4C. A Figura C.4D mostra a tendência para os substratos de GDC puro e com NLC utilizando o LSCF como eletrodo. A amostra GDC5S com LSCF apresenta a menor diferença face ao Au.

No geral, os resultados obtidos com os eletrólitos com NLC indicam que mesmo com pequenas adições, a instabilidade química dos óxidos mistos com os carbonatos alcalinos pode comprometer o desempenho da célula (1). Contudo, também não se pode excluir nestes resultados o papel da resistência de superfície dos eletrodos, naturalmente menor no caso do Au. Nestas circunstâncias o aumento aparente da resistência da célula pode incluir uma deficiente distribuição de corrente à superfície dos eletrodos de óxido misto (desvio de condição equipotencial). Portanto, estes dados devem ser também observados frente a resistividade destes óxidos mistos, já que as condutividades do LSC e LSCF são maiores frente a do LSM (3,4).

Espectros de impedância típicos obtidos em ar das células simétricas com LSM, LSC e LSCF com substratos de GDC, GDC5S e GDC5M a 750 °C estão apresentados na Figura C.5A na faixa de frequência de 20 a 10⁶ Hz. Os espectros apresentam em sua maioria dois arcos, sendo a resolução de alguns deles muito limitada devido a forte sobreposição. A presença dos dois arcos no espectro de impedância indica a existência de dois processos principais de eletrodo. O circuito utilizado para os ajustes está representado na Figura C.5B, onde L é uma componente indutiva, cujo valor é desconsiderado para esta discussão. O valor de resistência do eletrólito é assumido na interseção do arco com o eixo real Z' (a resistência dos fios foi subtraída nos cálculos). As outras contribuições são dois circuitos paralelos em série incluindo resistências (R1 e R2) e elementos de fase constante (CPE1 e CPE 2).

O valor total da resistência atribuída ao processo de eletrodo pode ser estimado a partir dos arcos de impedância a alta temperatura. Essa resistência, quando normalizada com a área ocupada do eletrodo, gera valores de resistência de área específica correspondendo à resistência de polarização (R_p). Estes valores correspondem à soma das duas contribuições de resistência de polarização dos eletrodos simétricos no espectro (R1 e R2).

Os valores de R_p entre 650 – 800 °C estão apresentados nos gráficos do tipo Arrhenius na Figura C.6 para LSM, LSC e LSCF depositados e queimado a 900 °C por 2 h nos substratos GDC, GDC5S e GDC5M. Assumindo uma comparação global, é evidente que os eletrodos de LSM apresentam maiores R_p independente do substrato, frente às células simétricas de LSC e LSCF. Nas células compostas com os eletrólitos com NLC estes valores são inclusive incrementados. As células simétricas com LSCF apresentam os menores valores de R_p do conjunto de células estudado.

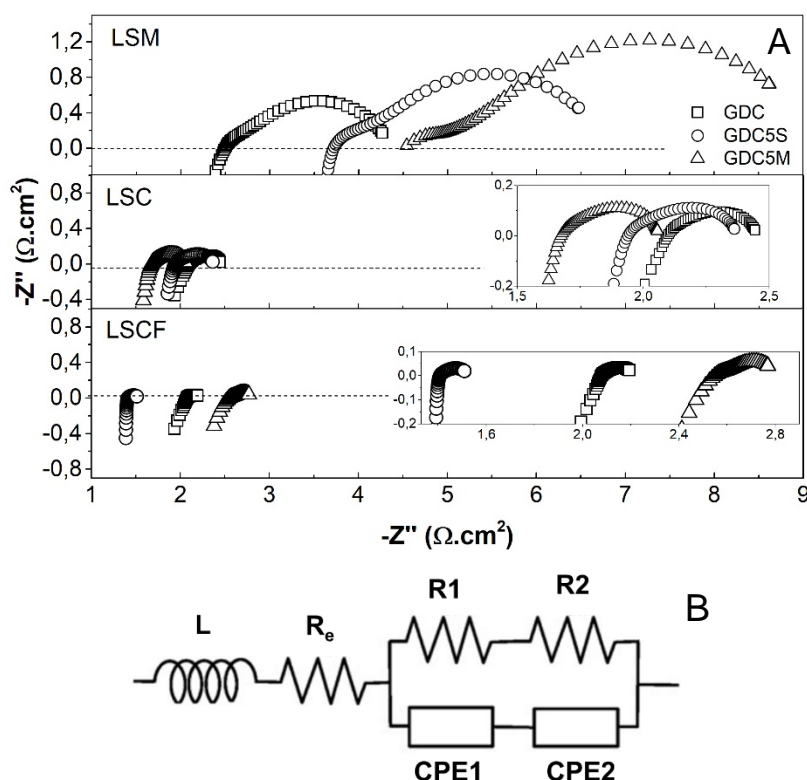


Figura C.5. (A) Espectro de impedância a 750 °C das células simétricas baseadas nos eletrólitos GDC, GDC5S e GDC5M com eletrodos de LSM, LSC e LSCF. (B) Circuito elementar utilizado para os ajustes dos espectros.

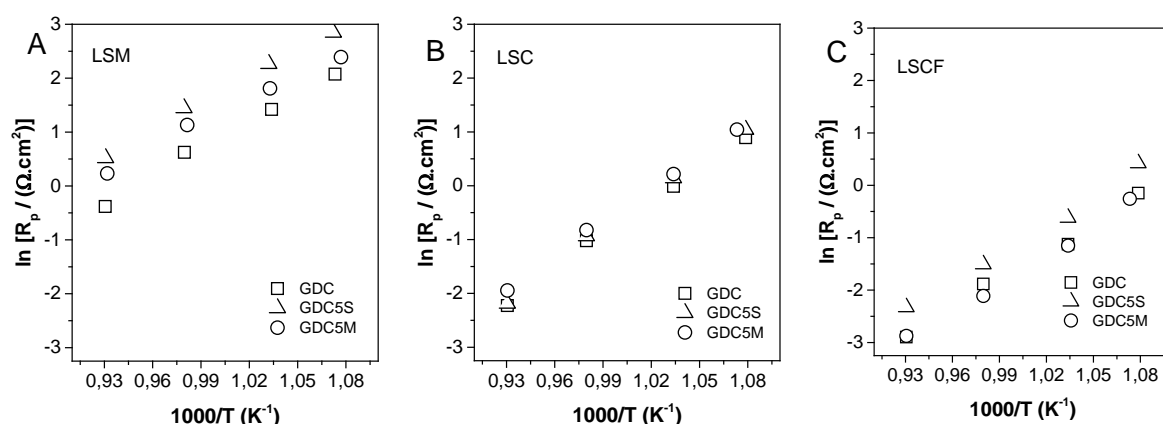


Figura C.6. Gráficos do tipo Arrhenius das resistências de polarização dos eletrodos (A) LSM, (B) LSC e (C) LSCF queimados a 900 °C em substratos densos de GDC e GDC com NLC preparados por rota sintética e mecânica, GDC5S e GDC5M respectivamente.

No geral, a baixa estabilidade química entre os eletrodos de óxidos mistos e o NLC proporcionou uma diminuição na condutância das células com pequenas quantidades de carbonatos. Contudo, essa instabilidade não alterou significativamente as impedâncias dos processos de eletrodo nas células simétricas, principalmente para o LSC e o LSCF. Por limitações de tempo ficou por ensaiar a utilização de uma barreira funcional entre eletrólito e eletrodo, comprovadamente eficaz em situações envolvendo grandes quantidades de sais fundidos no seio do eletrólito (5).

Referências

1. Pereira JRS, Rajesh S, Figueiredo FMHLR, Marques FMB. Composite electrodes for ceria-carbonate intermediate temperature electrolytes. *Electrochim Acta*. 2013;90:71–9.
2. Jarot R, Andanastuti M, Wan Ramli WD, Norhamidi M, Edy Herianto M. Fabrication of porous LSCF-SDC carbonates composite cathode for solid oxide fuel cell (SOFC) applications. *Key Eng Mater*. 2011;471–472:179–84.
3. Rembelski D, Viricelle JP, Combemale L, Rieu M. Characterization and comparison of different cathode materials for SC-SOFC: LSM, BSCF, SSC, and LSCF. *Fuel Cells*. 2011;12(2):256–64.
4. Kim YT, Shikazono N. Investigation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}\text{-Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ composite cathodes with different volume ratios by three dimensional reconstruction. *Solid State Ionics*. 2017;309:77–85.
5. Jamale AP, Marques FMB. Screening of electrode materials and cell concepts for composite ceria + salt electrolytes. *Int J Energy Res*. 2018;42(15):4805–16.

